

**Dr Wiktor Lewandowski**

**Uniwersytet Warszawski, Wydział Chemii**

Zakład Chemii Organicznej i Technologii Chemicznej

Pracownia Syntezy Organicznych Nanomateriałów i Biomolekuł

ul. Pasteura 1, 02-093 Warszawa

## ZAŁĄCZNIK 2

### Podsumowanie osiągnięć naukowych w związku z procedurą habilitacyjną



Warszawa, 09.04.2019

## 1. IMIĘ I NAZWISKO

Wiktor Lewandowski

## 2. UZYSKANE DYPLOMY I STOPNIE NAUKOWE

- 2013      **Doktor Nauk Chemicznych**, Uniwersytet Warszawski, Wydział Chemii. Praca doktorska: "Synteza i właściwości fizykochemiczne stilbenowych ligandów do powierzchniowej modyfikacji nanocząstek", promotor: prof. dr hab. Józef Mieczkowski
- 2008      **Tytuł Magistra na kierunku Chemia** zdobyty w ramach Międzywydziałowych Indywidualnych Studiów Matematyczno-Przyrodniczych, Uniwersytet Warszawski, Wydział Chemii, promotor: prof. dr hab. Józef Mieczkowski
- 2008      **Tytuł Magistra na kierunku Biotechnologia** zdobyty w ramach Międzywydziałowych Indywidualnych Studiów Matematyczno-Przyrodniczych, Uniwersytet Warszawski, Wydział Biologii, promotor: prof. dr hab. Aleksandra Skłodowska
- 2006      **Tytuł Licencjata na kierunku Biotechnologia** zdobyty w ramach Międzywydziałowych Indywidualnych Studiów Matematyczno-Przyrodniczych, Uniwersytet Warszawski, Wydział Biologii, promotor: prof. dr. hab. Zdzisław Markiewicz

## 3. ZATRUDNIENIE

- 05.2016 - obecnie      Adiunkt na Uniwersytecie Warszawskim, Wydział Chemii
- 10.2013 - 04.2016      Asystent na Uniwersytecie Warszawskim, Wydział Chemii

## 4. WSKAZANIE OSIĄGNIĘCIA WYNIKAJĄCEGO Z ART. 16 UST. 2 USTAWY Z DNIA 14 MARCA 2003 R. O STOPNIACH NAUKOWYCH I TYTULE NAUKOWYM ORAZ O STOPNIACH I TYTULE W ZAKRESIE SZTUKI (Dz. U. 2017 R. POZ. 1789)

### 4.A TYTUŁ OSIĄGNIĘCIA NAUKOWEGO

**Architektura molekularna organicznych ligandów promezogenicznych w aspekcie dynamicznej samoorganizacji dalekozasięgowo uporządkowanych agregatów nanocząstek.**

#### 4.B. PUBLIKACJE WCHODZĄCE W SKŁAD OSIĄGNIĘCIA NAUKOWEGO

Dane bibliometryczne zaczerpnięte z bazy Web of Science dnia 20.03.2019r., IF zgodnie z rokiem opublikowania (IF<sub>2017</sub> w przypadku publikacji z lat 2017-2018), \* autor korespondencyjny

- H1. W. Lewandowski\***, M. Fruhnert, J. Mieczkowski, C. Rockstuhl, E. Górecka\*, **2015**, Dynamically Self-Assembled Silver Nanoparticles as a Thermally Tunable Metamaterial

**Nature Communications**, 6 (1), 6590, liczba cytowań: 52, IF = 11,329

Praca wyróżniona w: *Nature Materials*, **2015**, 14, 463.

Mój wkład w powstanie tej pracy obejmował: opracowanie koncepcji badań, zaplanowanie eksperymentów, nawiązanie i koordynację współpracy dotyczącej modelowania właściwości optycznych uzyskanych materiałów, wykonanie większości badań eksperymentalnych (synteza oraz charakterystyka związków organicznych, synteza oraz charakterystyka fizykochemiczna nanomateriałów za pomocą technik TEM, NMR, DSC, XPS, SAXS, UV/Vis), współudział w pomiarach elipsometrycznych, zebranie i analizę wyników badań, główny udział w przygotowaniu manuskryptu do publikacji oraz współuczestnictwo w procesie publikacji. Mój udział procentowy szacuję na 70%.

- H2. W. Lewandowski\***, T. Łojewska, P. Szustakiewicz, J. Mieczkowski, D. Pociecha, **2016**, Reversible Switching of Structural and Plasmonic Properties of Liquid-Crystalline Gold Nanoparticle Assemblies

**Nanoscale**, 8 (5), 2656–2663, liczba cytowań: 6, IF = 7,367

Mój wkład w powstanie tej pracy obejmował: opracowanie koncepcji badań, zaplanowaniu eksperymentów, wykonanie większości badań eksperymentalnych (synteza oraz charakterystyka związków organicznych L2 i L3, synteza oraz charakterystyka fizykochemiczna większości nanomateriałów za pomocą technik NMR, TEM, SAXS, UV/Vis, nadzorowanie pracy studentów - Tomiły Łojewskiej i Piotra Szustakiewicza), zebranie i analizę wyników badań, główny udział w przygotowaniu manuskryptu do publikacji oraz przeprowadzenie procesu publikacji. Mój udział procentowy szacuję na 75%.

- H3. M. Bagiński, A. Szmurło, A. Andruszkiewicz, M. Wójcik, W. Lewandowski\***, **2016**, Dynamic Self-Assembly of Nanoparticles Using Thermotropic Liquid Crystals

**Liquid Crystals**, 43 (13–15), 2391–2409, liczba cytowań: 10, IF = 2,661

Mój wkład w powstanie tej pracy obejmował: opracowanie koncepcji badań, zaplanowanie eksperymentów, wykonanie części badań eksperymentalnych (synteza organiczna, nadzorowanie pracy studentów - Anny Szmurło, Anety Andruszkiewicz, Macieja Bagińskiego), opracowanie wyników eksperymentalnych, zaplanowanie części przeglądowej, główny udział w przygotowaniu manuskryptu do publikacji oraz przeprowadzenie procesu publikacji. Mój udział procentowy szacuję na 75%.

- H4.** J. Grzelak, M. Żuk, M. Tupikowska, **W. Lewandowski\***, **2018**, Modifying Thermal Switchability of Liquid Crystalline Nanoparticles by Alkyl Ligands Variation,

**Nanomaterials**, 8 (3), 147, liczba cytowań: 1, IF = 3,504

Mój wkład w powstanie tej pracy obejmował: opracowanie koncepcji badań, zaplanowanie eksperymentów, wykonanie części badań eksperymentalnych (synteza organiczna, badania za pomocą techniki TEM, badania SAXS próbek częściowo zorientowanych, nadzorowanie pracy studentów – Jana Grzelaka, Macieja Żuka, Martyny Tupikowskiej), zebranie i analizę wyników badań, przygotowanie manuskryptu do publikacji oraz przeprowadzenie procesu publikacji. Mój udział procentowy szacuję na 80%.

- H5.** M. Bagiński, E. Tomczyk, A. Vetter, R.N.S. Suryadharma, C. Rockstuhl, **W. Lewandowski\***, **2018**, Achieving Highly Stable, Reversibly Reconfigurable Plasmonic Nanocrystal Superlattices through the Use of Semifluorinated Surface Ligands

**Chemistry of Materials**, 30 (22), 8201–8210, liczba cytowań: 0, IF = 9,890

Mój wkład w powstanie tej pracy obejmował: opracowanie koncepcji badań, zaplanowanie eksperymentów, nawiązanie i koordynację współpracy dotyczącej modelowania właściwości optycznych uzyskanych materiałów, synteza oraz charakterystyka związków L2 i L3, charakterystyka fizykochemiczna nanomateriałów opartych na związkach L2 i L3 za pomocą technik: TEM, SAXS, UV/Vis, główny udział w przygotowaniu manuskryptu do publikacji oraz przeprowadzenie procesu publikacji. Mój udział procentowy szacuję na 60%.

- H6.** **W. Lewandowski**, M. Wójcik, E. Górecka\*, **2014**, Metal Nanoparticles with Liquid-Crystalline Ligands: Controlling Nanoparticle Superlattice Structure and Properties

**ChemPhysChem**, 15 (7), 1283–1295, liczba cytowań: 27, IF = 3,419

Mój wkład w powstanie tej pracy obejmował: udział w określeniu tematyki pracy przeglądowej, główny udział w napisaniu rozdziałów 4, 5 i 6 (zebranie materiału, przygotowaniu rysunków i schematów). Mój udział procentowy szacuję na 40%.

- H7.** **W. Lewandowski**, E. Górecka\*, **2017**, Liquid crystals from mesogens containing gold nanoparticles

w **Liquid Crystals with Nano and Microparticles**, World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., 571-602, liczba cytowań: 0

Mój wkład w powstanie tej pracy obejmował: udział w określeniu tematyki pracy przeglądowej, współudział w przeglądzie literatury tematu oraz główny udział w pisaniu manuskryptu (przygotowanie tabeli, rysunków). Mój udział procentowy szacuję na 80%.

**Podsumowanie:**

Całkowita liczba publikacji/monografii:	7
Sumaryczny IF:	38.170
Sumaryczna liczba cytowań:	96

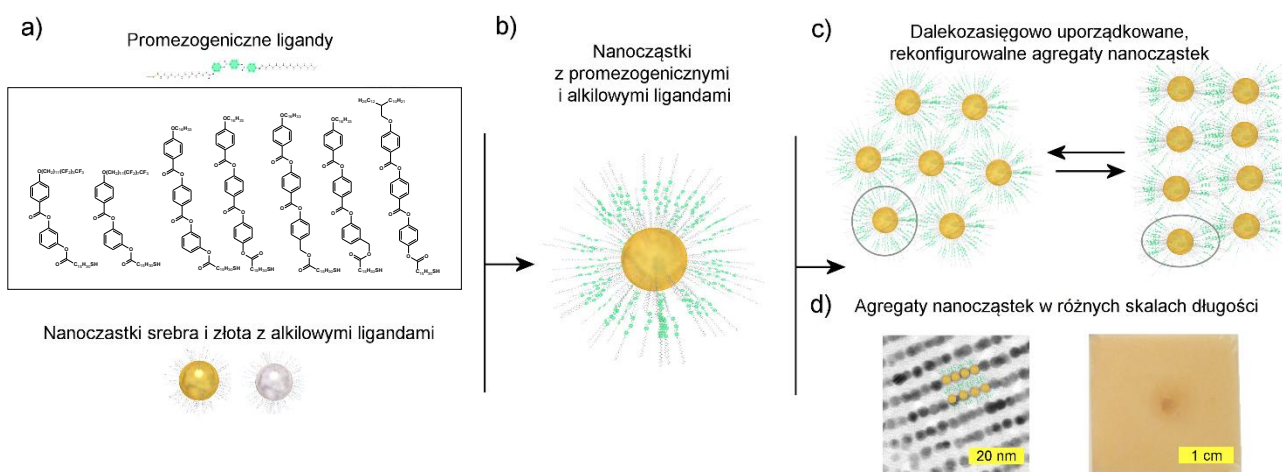
#### 4.C. OMÓWIENIE CELU NAUKOWEGO WW. PRAC I OSIĄGNIĘTYCH WYNIKÓW WRAZ Z OMÓWIENIEM ICH EWENTUALNEGO WYKORZYSTANIA

##### I. Cel naukowy

Głównym celem badań przedstawionych w przedłożonej serii prac było zastosowanie metod chemii organicznej do uzyskania dynamicznych nanomateriałów plazmonicznych. Zaplanowane struktury składały się z dwóch podstawowych jednostek budulcowych: (i) rdzenia metalicznego, będącego źródłem właściwości plazmonowych oraz (ii) monowarstwy promezogenicznych (i alkilowych) ligandów organicznych wyposażonych w grupę merkaptanową, które odpowiadają za zdolność układu do kontrolowanej i dynamicznej samoorganizacji. Zamysłem przyświecającym projektowaniu architektury molekularnej ligandów było uzyskanie organiczno/nieorganicznych nanomateriałów charakteryzujących się następującymi cechami:

- dalekozasięgowo uporządkowaną, przełączalną strukturą w stanie stałym,
- dynamicznie zmiennymi właściwościami optycznymi,
- szybką odpowiedzią strukturalną wymuszoną przyłożeniem zewnętrznych czynników,
- wysoką stabilnością chemiczną i trwałością na wielokrotne cykle przełączania.

Realizacja zakładanych celów syntetycznych pozwoliłaby na otrzymanie nanomateriałów o właściwościach pożądanym z punktu widzenia przyszłych generacji urządzeń fotonicznych.



Rysunek 1. Schemat przedstawiający ogólną ideę prowadzonych badań. (a) Struktury promezogenicznych ligandów oraz schematycznie przedstawione rdzenie metaliczne nanocząstek. (b) Schematyczna struktura nanocząstki, której powierzchnia jest stabilizowana monowarstwą ligandów promezogenicznych oraz koligandów n-alkilowych – tzw. mezogeniczna nanocząstka. (c) Schematyczne przedstawienie dynamicznej samoorganizacji nanocząstek mezogenicznych wynikającej ze zmiany przestrzennego rozłożenia ligandów promezogenicznych wokół nanokryształów. (d) Agregaty nanocząstek: mikrografia z transmisyjnego mikroskopu elektronowego agregatu nanocząstek o symetrii lamelarniej (po lewej) oraz cienki film nanocząstek na szkle uzyskany metodą powlekania obrotowego (po prawej).

Przedłożone badania obejmowały zaplanowanie architektury molekularnej związków promezogenicznych, ich syntezę, otrzymanie plazmonicznych nanocząstek metalicznych oraz połączenie obu komponentów w celu otrzymania finalnych nanomateriałów o unikatowych właściwościach optycznych. Na każdym z opisanych etapów niezbędne było wykonanie pełnej charakterystyki uzyskanych struktur. Schemat ideowy cyklu prac został przedstawiony na Rysunku 1.

## II. Wprowadzenie

### II.A Chemiczna funkcjonalizacja nanomateriałów

Nanotechnologia jest obecnie jedną z najbardziej dynamicznie rozwijanych dziedzin nauki, co związane jest m. in. z rozwojem technik syntetycznych i analitycznych pozwalających na efektywną pracę z nanostrukturami. Postęp w tym zakresie umożliwił odkrycie i zbadanie właściwości różnych typów nanomateriałów, np. nanorurek węglowych, grafenu, tlenku grafenu czy nanocząstek (NPs) metali.<sup>1-3</sup> Dalszy rozwój, w szczególności w kontekście praktycznych zastosowań uzyskiwanych nanomateriałów, przekłada się często na wymóg zapewnienia ich kompatybilności z różnymi rozpuszczalnikami,<sup>4</sup> poprawy trwałości,<sup>5</sup> precyzyjnej kontroli symetrii uzyskiwanych z nich materiałów<sup>6</sup> czy efektywnego tworzenia nanokompozytów.<sup>7</sup> Wspomniane cele są możliwe do osiągnięcia w wyniku chemicznej modyfikacji nanomateriałów, nierzadko z wykorzystaniem metod chemii organicznej, co przekłada się na wzrost popularności klasycznych metod organicznych w nanotechnologii.

W przypadku nanocząstek metali przełomowe odkrycia z zakresu chemicznej modyfikacji ich powierzchni dokonane zostały 25 lat temu.<sup>8</sup> Wtedy to grupa pod kierunkiem Davida Schiffrin'a opublikowała prostą, szybką i wydajną metodę syntezy sferycznych, małych (2-5 nm średnicy), hydrofobowych nanocząstek złota.<sup>9</sup> Nanocząstki te stabilizowane były przez monowarstwę tioli alkilowych przyłączonych do powierzchni metalicznego rdzenia. Obecność organicznej otoczki zapewniała stabilność zawiesin uzyskanych nanocząstek w rozpuszczalnikach niepolarnych. Niedługo później opracowano metody chemicznej modyfikacji nanocząstek złota poprzez reakcje wymiany ligandów czy chemiczne transformacje z wykorzystaniem terminalnych grup funkcyjnych ligandów.<sup>10-14</sup> Przełomowe znaczenie tych badań polegało na udowodnieniu, że metody chemii organicznej mogą być z powodzeniem stosowane do modyfikacji powierzchni nanocząstek a właściwości uzyskiwanych nanomateriałów są w dużej mierze zdeterminowane przez typ przyłączonych ligandów.

W trakcie doktoratu zagadnienie chemicznej modyfikacji nanomateriałów było w centrum moich zainteresowań. Brałem udział m. in. w opracowaniu nowej metody wytwarzania karboksylowej pochodnej zredukowanego tlenku grafenu,<sup>A2,P1</sup> który dzięki tej modyfikacji tworzy stabilne zawiesiny w wodzie. Syntezowałem także (pro)mezogeniczne ligandy do modyfikacji powierzchni bardzo małych nanocząstek w celu uzyskiwania statycznych, dalekozasięgowo uporządkowanych agregatów nanocząstek.<sup>A1,A7</sup> W przedstawionym cyklu prac skupiłem się przede wszystkim na pracy z nanocząstkami plazmowymi w układach dynamicznych.

### II.B Nanocząstki plazmowe

Szczególne miejsce w dziedzinie nanotechnologii zajmują badania związane z nanocząstkami plazmowymi (wykazującymi efekt zlokalizowanego rezonansu plazmonów powierzchniowych).<sup>15</sup> Dzięki swym unikatowym właściwościom optycznym nanocząstki plazmowe mogą stanowić podstawę budowy przyszłych generacji ultraczułych biosensorów,<sup>16</sup> katalizatorów reakcji organicznych,<sup>17,18</sup> urządzeń fotowoltaicznych<sup>19</sup> czy metamateriałów,<sup>20-22</sup> pozwalając na rozwiązanie wielu problemów technologicznych/inżynierskich. Szeroki zakres aplikacji oraz możliwość tworzenia metamateriałów (struktur o właściwościach nie spotykanych w przyrodzie, których charakterystyka zależy od przestrzennego rozmieszczenia elementów budulcowych) spowodowały

wzrost zainteresowania nanocząstkami plazmonicznymi, a także przyczyniły się do powstania ośrodków badawczych dedykowanych m. in. tej tematyce (np. Centrum Plazmoniki i Metamateriałów, Imperial College London).

Jednym z istotnych zagadnień związanych z rozwojem badań nad nanocząstkami plazmonicznymi była (i jest) optymalizacja ich właściwości optycznych za pomocą modyfikacji składu, wielkości i kształtu nanocząstek.<sup>23,24</sup> Jednak relatywnie niedawno dowiedziono, że także odległości pomiędzy nanocząstkami decydują o właściwościach materiałów z nich zbudowanych.<sup>25,26</sup> Z tego powodu, zagadnienie precyzyjnej kontroli wewnętrznej symetrii układów nanocząstek stało się niezwykle ważne. Obecnie, dąży się do uzyskiwania nanomateriałów dynamicznych (rekonfigurowalnych, przełączalnych), tzn. takich, w których odległość między nanocząstkami może odwracalnie zmieniana przez przyłożenie zewnętrznego czynnika (już po wytworzeniu dalekozasięgowo uporządkowanej struktury).<sup>27,28</sup> Jest to zagadnienie istotne nie tylko z punktu widzenia badań podstawowych, ale również z punktu widzenia zastosowania tego typu materiałów do wielokanałowego przetwarzania danych<sup>29</sup> czy uzyskiwania przełączalnych metamateriałów.<sup>20,30</sup> Celem przedstawionego cyklu prac był rozwój rekonfigurowalnych agregatów nanocząstek wykorzystując proces dynamicznej samoorganizacji.

## II.C Dynamiczna samoorganizacja nanocząstek

W ciągu ostatniej dekady opracowano wiele metod dynamicznej samoorganizacji nanocząstek plazmonicznych. Można je klasyfikować na różne sposoby, na przykład w zależności od:

- natury bodźców zewnętrznych, które są wykorzystywane do wzbudzania zmiany:
  - chemiczne (rozpuszczalniki, pH, jony metali, gazy, bio-makromolekuły i sygnały redoks),<sup>28,31</sup>
  - fizyczne (mechaniczne, temperatura, pole magnetyczne, światło),<sup>28,31</sup>
- typu materiału wykazującego wrażliwość na bodźce zewnętrzne:
  - ligandy przyłączone do nanocząstek (DNA, polimery, małowcząsteczkowe związki organiczne),<sup>32,33</sup>
  - matryca (polimery, ciekłe kryształy).<sup>33,34</sup>

Głównymi czynnikami limitującymi zastosowanie większości powyższych metod w przyszłych generacjach urządzeń fonicznych, a w szczególności metamateriałach, jest często niska procentowa zawartość metalu w kompozycie<sup>35</sup> oraz fakt, że do uzyskania przełączalności wymagana jest obecność rozpuszczalnika.<sup>26,36</sup> Opracowanie metod dynamicznej samoorganizacji nanocząstek plazmonicznych pozbawionych tych wad jest dużym wyzwaniem. Jedną z niewielu technik, która ma potencjał pokonania wspomnianych ograniczeń, opiera się na modyfikacji powierzchni nanocząstek ligandami mezogenicznymi lub promezogenicznymi. Strategię tę wykorzystałem w toku prowadzonych prac, a w artykułach [H6] i [H7] dokonałem przeglądu literaturowego tej dziedziny.

## III. Wyniki

### III.A Mezogeniczne nanocząstki

Zanim przejdę do omawiania tematu, wprowadzę definicje, do których będę się odwoływał w dalszej części tekstu. Związki mezogeniczne, to substancje, które tworzą fazy ciekłokrystaliczne. Związki



promezogeniczne, mimo architektury molekularnej zbliżonej do związków mezogenicznych, nie tworzą faz ciekłokrystalicznych, mogą jednak, na przykład po przyłączeniu do powierzchni nanocząstek, indukować właściwości mezogeniczne uzyskanych materiałów hybrydowych. Dlatego też, w literaturze przyjęło się określać nanocząstki pokryte związkami (pro)mezogenicznymi (mezogenicznymi lub promezogenicznymi), tworzące układy anizotropowe i odpowiadające na przyłożenie bodźców zewnętrznych, jako nanocząstki mezogeniczne (ang. liquid-crystalline nanoparticles, LC NPs).<sup>37,38</sup> LC NPs będą w niniejszym tekście nazywane także nanomateriałami hybrydowymi, ze względu na ich organiczno/nieorganiczny charakter.

Wprowadzenie ligandów (pro)mezogenicznych na powierzchnię nanocząstek było przez ostatnie półtorej dekady intensywnie rozwijanym obszarem badawczym.<sup>39-47</sup> Wiele grup badawczych wykazało, że dzięki tej strategii można uzyskiwać całą gamę anizotropowych (o symetrii innej niż struktury najgęstszego upakowania), dalekozasięgowo uporządkowanych agregatów nanocząstek. Obserwowane właściwości wynikają z oddziaływań pomiędzy (pro)mezogenicznymi ligandami, które prowadzą do nierównomiernego rozłożenia ligandów wokół nanocząstki w niskich temperaturach i nadają anizotropowy kształt hybrydowym nanocząstkom. Kształt ten można zmodyfikować przez zmianę przestrzennego rozłożenia ligandów, np. w wyniku podniesienia temperatury układu (Rysunek 1c).

Na początku badań związanych z zaprezentowanym cyklem publikacji brałem udział w napisaniu artykułu przeglądowego, dotyczącego ciekłokrystalicznych nanocząstek. Zadanie, które postawiłem sobie za cel, to opis trzech ważnych aspektów tej dziedziny związanych z rekonfigurowalnością i funkcjonalnością tego typu materiałów:

- dynamicznej kontroli symetrii dalekozasięgowo uporządkowanego agregatu nanocząstek wynikającej ze zmiennego rozłożenia ligandów wokół nanocząstki (Rysunek 1c),
- stabilności termicznej anizotropowych, dalekozasięgowo uporządkowanych struktur zbudowanych z nanocząstek,
- otrzymywania układów funkcjonalnych - większość prac opublikowanych do 2014 r. opierała się na wykorzystaniu małych nanocząstek złota, które nie wykazują absorpcji plazmonowej, a układy oparte na większych, plazmonicznych nanocząstkach były rzadko opisywane.

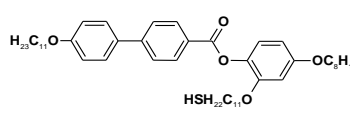
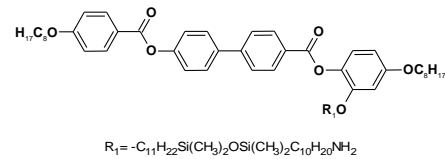
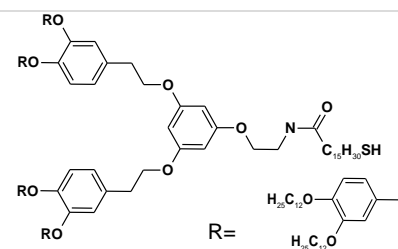
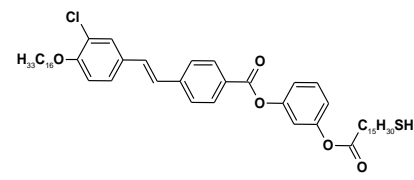
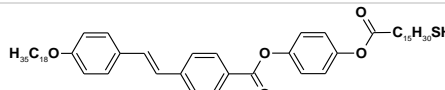
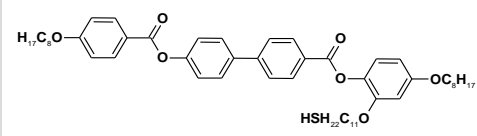
Powyższy przegląd pozwolił mi zauważyć, że do czasu podjęcia przeze mnie przedstawionej tematyki badań nie opisano przykładów dynamicznych agregatów zbudowanych z nanocząstek mezogenicznych, które wykazywałyby przełączalne właściwości optoelektroniczne. Osiągnięcie tego typu materiałów stało się celem mojej pracy.

W zaktualizowanym przeglądzie literaturowym [H7], szerzej opisałem syntezę i badania nanocząstek pokrytych (pro)mezogenami, zasady projektowania architektury ciekłokrystalicznych nanocząstek, a także podsumowałem możliwości jakie ta strategia daje w kontekście uzyskiwania dynamicznej rekonfiguracji agregatów nanocząstek (Tabela 1). Jednym z istotnych aspektów rozpatrywanych we wspomnianej pracy było podkreślenie innowacyjności dynamicznej zmiany uporządkowania nanocząstek przy użyciu światła. Ponadto, wprowadziłem istotny z punktu widzenia zastosowań metamateriałowych podział dynamicznych materiałów zbudowanych z nanocząstek na takie, które można przełączać pomiędzy: (i) fazą uporządkowaną a izotropową, (ii) różnymi, dalekozasięgowo uporządkowanymi fazami.

Na podstawie wiedzy zdobytej podczas przygotowywania prac przeglądowych,<sup>H6,H7</sup> a także badań przeprowadzonych w ramach mojego doktoratu<sup>A1,A7</sup> oraz późniejszych<sup>A8</sup>, określiłem, że aby indukować mezogeniczne właściwości nanocząstek należy do ich powierzchni przyłączyć ligandy zbudowane z: alkilowego łącznika wyposażonego w część wiążącą (np. grupa merkaptanowa dla

nanocząstek Au i Ag), sztywnego rdzenia zbudowanego z pierścieni aromatycznych (najczęściej z układem bifenylowym<sup>42,45,48</sup>), a także elastycznego łańcucha terminalnego (najczęściej alkilowego lub alkoksylowego). Mając na uwadze powyższe spostrzeżenia oraz wykorzystując bogatą literaturę dotyczącą związków mezogenicznych podjąłem się opracowania nowych, (pro)mezogenicznych ligandów, które sprzyjałyby uzyskaniu rekonfigurowalnych agregatów nanocząstek plazmonicznych.

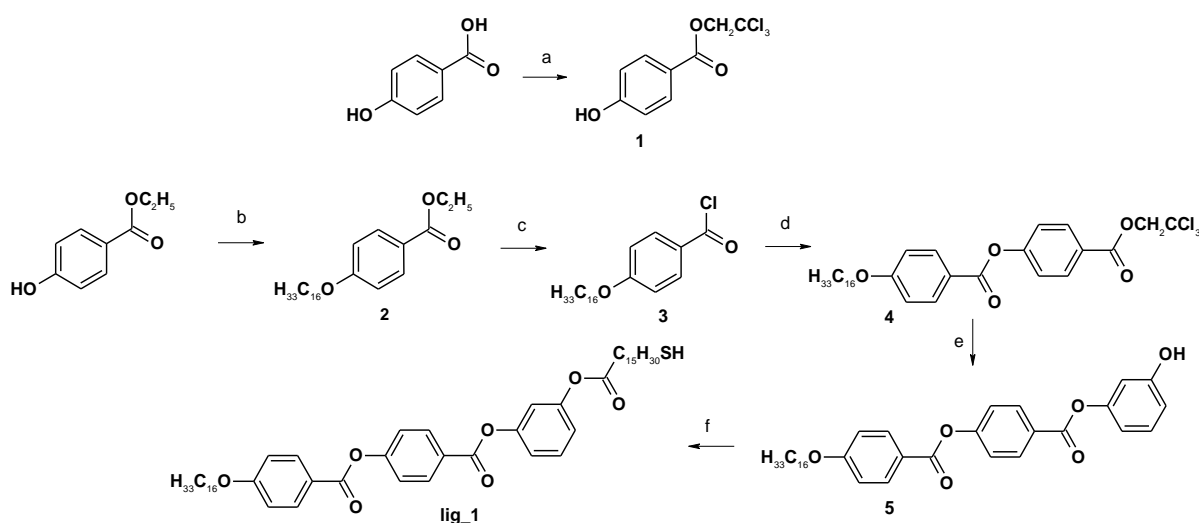
Tabela 1. Podsumowanie struktury i właściwości wybranych nanocząstek stabilizowanych (pro)mezogenicznymi ligandami. Symbole: g, N, Iso, Cr, HS, SC, BCO, Sm oznaczają, odpowiednio, fazę amorficzną, nematiczną, izotropową, krystaliczną, 2D heksagonalną, regularną prymitywną, ortorombową centrowaną przestrzennie i smektyczną; dec oznacza rozkład materiału.

Struktura (pro)mezogenicznego liganda	Struktura alkilowego koliganda	Typ NPs, średnica	Sekwencja faz	Parametry strukturalne faz	Odnosińnik
	C <sub>16</sub> H <sub>33</sub> SH	Au, 1.6±0,4 nm	g (3°C) N (43,8°C) Iso	brak danych	48
	C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> NH <sub>2</sub>	Au 9.98±2,2 nm	Cr (37,5°C) N (94,5°C) Iso	brak danych	42
	C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> SH HOOC(CH <sub>2</sub> ) <sub>15</sub> SH	Au 6.8±0,7 nm	(0°C) HS (130°C) SC (220°C) dec	HS: a~20,4 nm SC: a~12,5 nm	43
	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> SH	Au ~2,2 nm	BCO (130°C) Iso	a~5,6 nm b~11,8 nm c~3,4 nm	A7
	C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> SH	Au ~2,2 nm	BCO (110°C) Iso	a~5,6 nm b~11,0 nm c~3,3 nm	A7
	C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> SH	Au ~2,2 nm	BCO (93°C) Iso	a~13,0 nm b~9,0 nm c~3,9 nm	A7
	C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> SH	Ag, 4,4±0,3 nm	Sm (170°C) dec	c~13,1 nm a~6,6 nm	A8
	C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> SH	Au, 2,0±0,4 nm	R $\bar{3}$ m (126°C) Iso	R $\bar{3}$ m: a~8 nm c~3,5 nm	45

### III.B Opracowanie odwracalnie przełączalnego metamateriału na bazie nanocząstek

W celu uzyskania odwracalnie przełączalnego agregatu nanocząstek, wykazującego zmienne właściwości optoelektroniczne, musiałem odpowiednio zaprojektować strukturę hybrydowego nanomateriału. W pierwszej kolejności skupiłem się na zaprojektowaniu ligandów (pro)mezogenicznych. Postanowiłem wykorzystać ligand z wydłużonym, prętopodobnym rdzeniem, gdyż w porównaniu do ligandów rozgałęzionych (dendrymerycznych) zapewniają one zazwyczaj niższe temperatury przejść fazowych. W przeciwieństwie do większości wcześniejszych badań z wykorzystaniem ligandów prętopodobnych nie wprowadzałem do związku jednostki bifenylowej a pierścienie aromatyczne połączyłem za pomocą wiązań estrowych. W literaturze odnotowano, że podobne związki mezogeniczne wykazywały polimorfizm faz,<sup>49</sup> co uznałem za dobry prognostyk w kontekście uzyskania dynamicznego nanomateriału. Warto też wspomnieć, że podobne struktury stanowiły podstawę do uzyskiwania szeregu różnych mezogenów.<sup>50-54</sup> Ostatecznie, zaprojektowałem strukturę związku o symbolu **lig\_1** (Rysunek 2), który mimo anizotropowego kształtu molekuł nie tworzył faz ciekłokrystalicznych. Warto dodać, że, topnienie kryształów **lig\_1** do fazy izotropowej zachodziło w stosunkowo niskiej temperaturze (~87°C), co wykazałem za pomocą skaningowej kalorymetrii różnicowej (DSC).

Związek **lig\_1** uzyskałem w wyniku wieloetapowej syntezy organicznej (Rysunek 2). Zaproponowana ścieżka syntetyczna została udoskonalona w porównaniu do wcześniej prowadzonych syntez związków promezogenicznych - grupę merkaptanową wprowadzałem w reakcji kwasu 16-merkaptoheksadekanowego z pochodną fenolu **5** (Rysunek 2) a nie w dwuetapowym procesie (reakcja z kwasem 16-bromoheksadekanowym i następnie wymiany podstawnika -Br na -SH). Dzięki temu, ułatwiłem proces oczyszczania produktu (badane bromki i tiole mają podobne wartości współczynnika retencji), zmniejszając ryzyko zanieczyszczenia produktu śladowymi ilościami bromków, które mogłyby się przełożyć na zmiany sekwencji faz materiałów hybrydowych. Strukturę związków organicznych potwierdziłem metodami spektroskopii magnetycznego rezonansu jądrowego (NMR) i analizy elementarnej (EA).

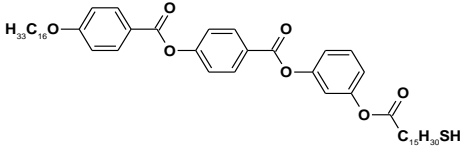


Rysunek 2. Schemat syntezy związku **lig\_1**. (a)  $\text{NaHCO}_3$ , 2,2,2-trichloroetanol. (b) 1-bromoheksadekan,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , KI, DMF. (c) 1. KOH, EtOH; 2.  $(\text{COCl})_2$ , toluen, t.w. (d) **1**, TEA, DMAP, THF. (e) **1**. Zn/ $\text{CH}_3\text{COOH}$ ; 2.  $(\text{COCl})_2$ , toluen, t.w.; 3. rezorcyna, TEA, DMAP, THF. (f) Kwas 16-merkaptoheksadekanowy, DCC, DMAP, THF.

Następnym wyzwaniem był wybór metalicznego rdzenia nanocząstek. W celu uzyskania nanomateriałów o silnych właściwościach plazmonicznych preferencyjne byłoby wykorzystywanie nanocząstek srebra o dużej wielkości rdzenia metalicznego.<sup>55,56</sup> Jednakże, aby uzyskać efektywne zmiany kształtu hybrydowych nanocząstek (Rysunek 1c), rdzenie metaliczne powinny mieć rozmiar porównywalny z długością molekuł (pro)mezogenicznych (do tej pory większość prac poświęcona LC NPs była oparta na nanocząstkach o średnicy mniejszej niż 4 nm<sup>39–41,44–47</sup>). Biorąc pod uwagę powyższe rozważania zdecydowałem się wykorzystać nanokryształy srebra o średnicy 4 do 5 nm.

W celu uzyskania docelowego nanomateriału hybrydowego (nanocząstki Ag stabilizowane monowarstwą tioli: **lig\_1** i dodekanotiolu) przeprowadziłem reakcję wymiany ligandów uzyskując materiał **hyb\_I** (Tabela 2). W porównaniu do jedynej wcześniej opublikowanej pracy poświęconej mezogenicznym nanocząstkom srebra<sup>A8</sup> usprawniłem proces wymiany ligandów poprzez zmodyfikowanie układu wykorzystywanych rozpuszczalników. Zaproponowana zmiana pozwoliła na przeprowadzenie reakcji wymiany ligandów w temperaturze pokojowej, ograniczając proces koalescencji nanocząstek (zwiększając wydajność reakcji). Korzystając z transmisyjnej mikroskopii elektronowej (TEM), byłem w stanie potwierdzić, że po reakcji wymiany ligandów powierzchniowych rozmiar rdzeni metalicznych wynosi  $4,7 \pm 0,6$  nm. Analizując widma rentgenowskiej spektroskopii fotoelektronów (XPS) określiłem stosunek molowy ligandów pierwotnych i wtórnych w organicznej monowarstwie stabilizującej nanokryształy,  $n_{\text{dodekanotiol}}/n_{\text{lig}_1} \sim 1$ . Dodatkowe potwierdzenie takiego składu otoczki organicznej uzyskałem za pomocą analizy termogravimetrycznej (TGA) i NMR.

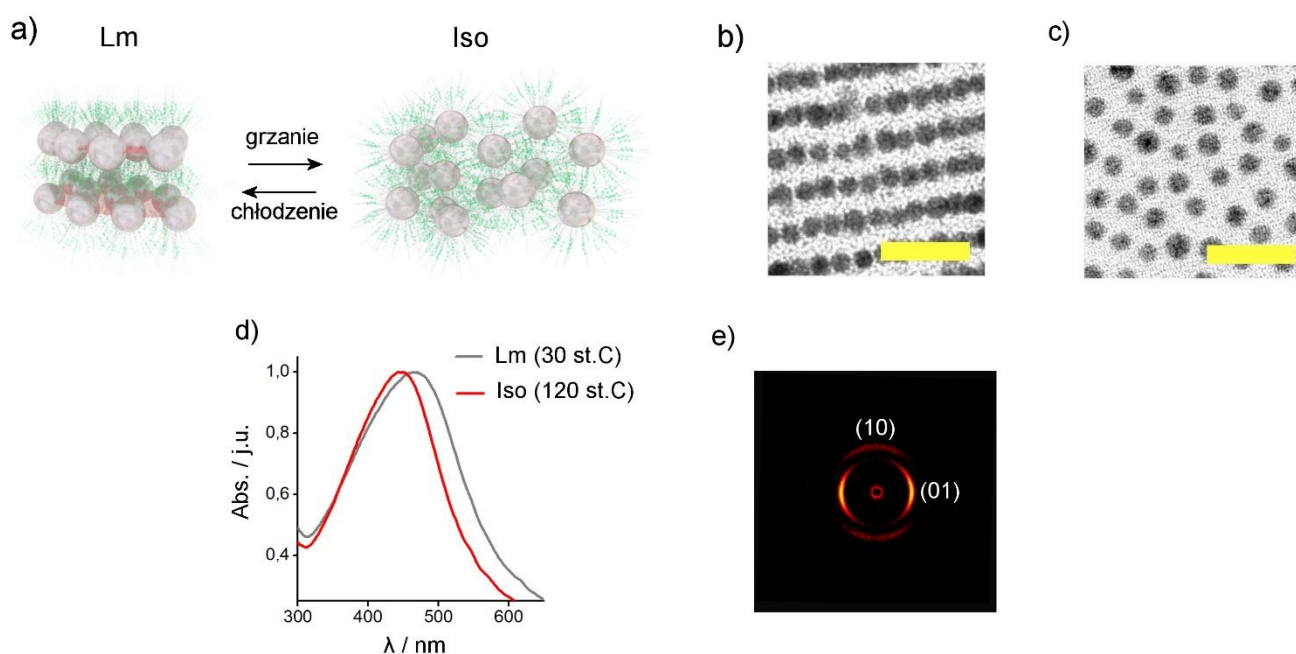
Tabela 2. Podsumowanie budowy i właściwości mezogenicznych oraz optycznych materiału hybrydowego **hyb\_I**. Symbole: Lm, Iso oznaczają odpowiednio fazę lamelną i izotropową.<sup>H1</sup>

Struktura (pro)mezogenicznego ligandu / symbol ligandu	Struktura alkilowego koliganda	Typ NPs, średnica [nm]	Sekwencja faz	Parametry strukturalne faz	Symbol materiału / odnośnik
 <p style="text-align: center;"><b>lig_1</b></p>	C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> SH	Ag, 4,7±0,6 nm	Lm (85°C) Iso	Lm: c~8,4 nm d~6,1 nm Iso: d~7,2nm $\lambda_{\text{max}}(30^\circ\text{C\_Lm}) \sim 466$ nm $\lambda_{\text{max}}(120^\circ\text{C\_Iso}) \sim 446$ nm	<b>hyb_I</b> <sup>H1</sup>

Po pomyślnym przygotowaniu hybrydowego nanomateriału przeszedłem do badań strukturalnych agregatów nanocząstek w stanie skondensowanym (cienki film powstały po odparowaniu rozpuszczalnika). W celu potwierdzenia odwracalnej przełączalności zaproponowanego materiału wykorzystałem technikę rozpraszania rentgenowskiego pod małymi kątami (SAXS). Wyniki pomiarów w 30 i 120°C (Rysunek 1a, b w [H1]) wskazywały na zależną od temperatury, dynamiczną reorganizację ułożenia nanocząstek w materiale. Dyfraktogramy zinterpretowałem jako odpowiadające fazie lamelarniej (Lm) w niskiej temperaturze i izotropowej (Iso) w podwyższonej temperaturze (Rysunek 3a, Tabela 2). Prawidłowość przypisania struktury faz uzyskałem poprzez pomiary SAXS przygotowanej przeze mnie, częściowo zorientowanej próbki (Rysunek 3e) oraz dzięki pomiarom TEM próbki poddanej termicznemu kondycjonowaniu (Rysunek 3b,c). Co istotne, z przeprowadzonych badań SAXS wynikało, że odległość między najbliższymi położonymi nanocząstkami w fazie Lm i Iso różni się o 1,1 nm, co sugerowało, że materiał może wykazywać przełączalne właściwości plazmoniczne.

Pomiary UV/Vis **hyb\_I** w ciele stałym, przeprowadzone w 30 i 120°C (czyli dla temperatur, w których nanocząstki tworzą fazy Lm i Iso) pozwoliły mi potwierdzić, że materiał **hyb\_I** wykazuje przełączalne właściwości optyczne - położenie maksimum pasma plazmonowego zmieniało się z 466 nm (30°C) do 446 nm (120°C, Rysunek 3d). Warto zwrócić uwagę, że tego typu pomiary UV/Vis (dla ciał stałych w funkcji temperatury) są rzadko wykonywane i wymagały opracowania odpowiedniej metodologii.

Aby uzyskać szczegółową wiedzę o strukturalnej i funkcjonalnej odpowiedzi materiału **hyb\_I** na zmiany temperatury, zaplanowałem i wykonałem pomiary w zakresie temperatur od 30 do 120°C (SAXS, DSC, UV/Vis). Zaobserwowałem, że w zakresie temperatur odpowiadających przejściu fazowemu (70 – 95°C) zachodzi skokowa zmiana właściwości optycznych nanomateriału. Jednak zmiany położenia maksimum pasma plazmonowego odnotowałem także podczas ogrzewania z 30 do 70°C, czyli w zakresie temperatur występowania fazy Lm. Dzięki korelacji wyników badań SAXS i UV/Vis, wykazałem, że za ten efekt najprawdopodobniej odpowiada rosnąca odległość między nanocząstkami w obrębie warstw. Uzyskałem zatem bardzo precyzyjne informacje pozwalające na korelację struktury i właściwości optycznych agregatów nanocząstek. W dalszej analizie potwierdziłem, że agregaty **hyb\_I** można przełączać odwracalnie (4 cykle, Rysunek 3h w [H1]).



Rysunek 3. Charakterystyka strukturalna materiału **hyb\_I**. (a) Schematyczne przedstawienie przestrzennego rozmieszczenia nanocząstek oraz ligandów dla faz: lamelarniej (Lm) i izotropowej (Iso). (b) Mikrografia TEM agregatu nanocząstek odpowiadająca fazie lamelarniej. (c) Mikrografia TEM agregatu nanocząstek odpowiadająca fazie izotropowej. Skala zaznaczona na panelach (b) i (c) odpowiada 20 nm. (d) Wykres absorbancji cienkiego filmu materiału **hyb\_I** w różnych temperaturach. (e) Dyfraktogram uzyskany dla częściowo zorientowanej próbki **hyb\_I**. Wskazano indeksację sygnałów.

Na tym etapie badań postanowiłem skontaktować się z prof. Carstenem Rockstuhl'em, ekspertem w dziedzinie teoretycznego modelowania optycznych właściwości nanocząstek plazmonicznych. Na podstawie dostarczonych przeze mnie parametrów strukturalnych faz tworzonych przez **hyb\_I** zespół prof. Rockstuhl'a był w stanie odtworzyć eksperymentalne wyniki pomiarów UV/Vis.

Zainspirowany artykułem, który wykazał, że niektóre agregaty nanocząstek srebra mogą wykazywać przenikalność elektryczną bliską zeru (ENZ),<sup>57</sup> poprosiłem także o obliczenie rzeczywistej i urojonej składowej przenikalności elektrycznej analizowanego materiału hybrydowego dla faz Lm i Iso. Wyniki modelowania wykazały, że nanomateriał **hyb\_I** można zaliczyć do wspomnianej klasy metamateriałów. Był to pierwszy przełączalny metamateriał o właściwościach ENZ, który został zbudowany z nanocząstek. Dodatkowe potwierdzenie właściwości ENZ **hyb\_I** uzyskaliśmy przeprowadzając pomiary elipsometryczne.

### III.C Modyfikacje architektury promezogenicznych ligandów

Opisane powyżej badania otworzyły dostęp do bardzo ciekawej klasy dynamicznych metamateriałów, jednak stabilność **hyb\_I** potwierdzono dla ograniczonej liczby cykli grzania/chłodzenia. Ponadto, **hyb\_I** wykazywał krótkozasięgowo uporządkowaną strukturę w wysokiej temperaturze oraz wymagał wolnego chłodzenia, aby uzyskać dalekozasięgowe uporządkowanie w niskiej temperaturze. Cechy te są niekorzystne z punktu widzenia zastosowań metamateriałowych. W kolejnych badaniach opisanych w pracach [H2, H4, H5] pokazałem jak, za pomocą modyfikacji architektury molekularnej promezogenicznych ligandów, można pokonać te ograniczenia.

Tabela 3. Podsumowanie budowy i właściwości mezogenicznych oraz optycznych materiałów hybrydowych uzyskanych z wykorzystaniem ligandów **lig\_2**, **lig\_3**, **lig\_4**, **lig\_5** oraz **lig\_6**. Symbole: Lm, Iso, SRO, Lm<sub>mod</sub>, BCT, BCC, FCC oznaczają, odpowiednio, fazę lamelarną, izotropową, krótkozasięgową, lamelarną modulowaną, tetragonalną centrowaną objętościowo, regularną centrowaną objętościowo, lamelarną i regularną centrowaną ściennie; dec oznacza rozkład materiału.<sup>H2,H3</sup>

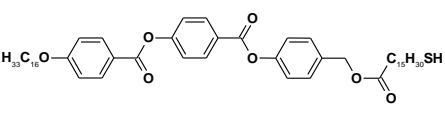
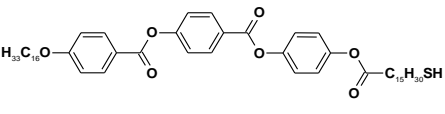
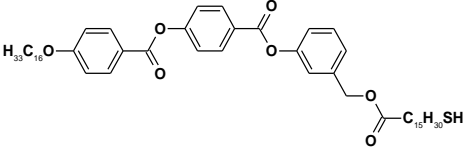
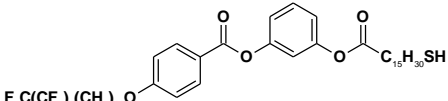
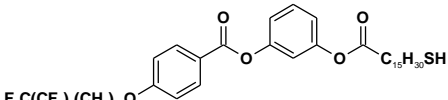
Struktura (pro)mezogenicznego ligandu / symbol ligandu	Struktura alkilowego koliganda	Typ NPs, średnica [nm]	Sekwencja faz	Parametry strukturalne faz	Symbol materiału / odnośnik
 <p><b>lig_2</b></p>	C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> SH	Au, ~2,2 nm	Lm (55°C) Iso	Lm: d~7,4 nm a~3,3 nm Iso: a~5,0 nm	<b>hyb_II</b> <sup>H2</sup>
	C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> SH	Au, ~4,4 nm	SRO	a <sub>30°C</sub> ~8,5 nm	<b>hyb_III</b> <sup>H2</sup>
	C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> SH	Ag, ~4,8 nm	SRO	a <sub>30°C</sub> ~9,0 nm a <sub>130°C</sub> ~10,5 nm	<b>hyb_IV</b> <sup>H2</sup>
 <p><b>lig_3</b></p>	C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> SH	Au, ~2,2 nm	2D, ortorombowa centrowana (130°C) Lm (150°C) dec	2D, ortorombowa centrowana: a~3,3 nm c~14,7 nm	<b>hyb_V</b> <sup>H2</sup>
	C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> SH	Au, ~4,4 nm	Lm <sub>mod</sub>	d~11,6 nm; a <sub>mod</sub> ~24,2 nm	<b>hyb_VI</b> <sup>H2</sup>
	C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> SH	Ag, ~4,8 nm	Lm (150°C) dec	Lm: d~8,4 nm a~6,3 nm	<b>hyb_VII</b> <sup>H2</sup>

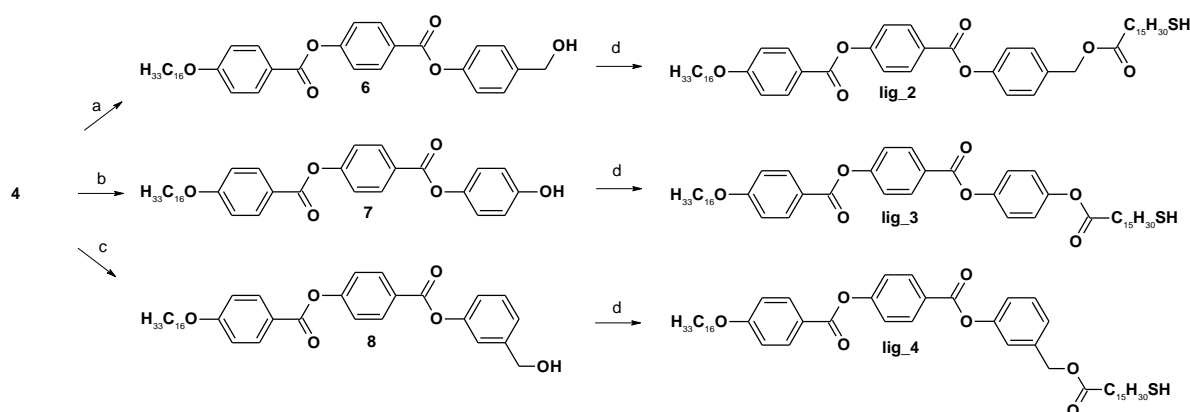
Tabela 3. cd.

Struktura (pro)mezogenicznego ligandu / symbol ligandu	Struktura alkilowego koliganda	Typ NPs, średnica [nm]	Sekwencja faz	Parametry strukturalne faz	Symbol materiału / odnośnik
 <p style="text-align: center;"><b>lig_4</b></p>	C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> SH	Au, ~2,2 nm	2D, ortorombowa centrowana (120°C) Iso	2D, ortorombowa centrowana: a <sub>30°C</sub> ~3,2 nm c <sub>30°C</sub> ~15,3 nm a <sub>120°C</sub> ~3,3 nm c <sub>120°C</sub> ~14,1 nm Iso: a~4,7 nm	<b>hyb_VIII</b> <sup>H2</sup>
	C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> SH	Au, ~4,4 nm	BCT (95°C) BCC	Tet: a <sub>30°C</sub> ~5,5 nm c <sub>30°C</sub> ~16,2 nm a <sub>90°C</sub> ~5,76 nm c <sub>90°C</sub> ~14,9 nm BCC: a <sub>100°C</sub> ~8,25 nm, a <sub>140°C</sub> ~8,29 nm λ <sub>max(30°C_Tet)</sub> ~523 nm λ <sub>max(140°C_BCC)</sub> ~531 nm	<b>hyb_IX</b> <sup>H2</sup>
	C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> SH	Ag, ~4,8 nm	Lm (90°C) Iso	Lm: d~8,6 nm a~6,2 nm Iso: d~7,5 nm	<b>hyb_X</b> <sup>H2</sup>
 <p style="text-align: center;"><b>lig_5</b></p>	C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> SH	Ag, 5,2±0,4 nm	Lm (90°C) BCC	Lm: d~10,9 nm a~6,9 nm λ <sub>max(30°C_Lm)</sub> ~470 nm λ <sub>max(120°C_BCC)</sub> ~451 nm	<b>hyb_XI</b> <sup>H5</sup>
 <p style="text-align: center;"><b>lig_6</b></p>	C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> SH	Ag, 5,2±0,4 nm	Lm (60°C) BCC (110°C) FCC	Lm: d~11,0 nm a~6,5 nm BCC: a~11,4 nm FCC: a~15,0 nm λ <sub>max(30°C_Lm)</sub> ~479 nm λ <sub>max(70°C_BCC)</sub> ~442 nm λ <sub>max(130°C_FCC)</sub> ~438 nm	<b>hyb_XII</b> <sup>H5</sup>

W pierwszym etapie, zdecydowałem się zoptymalizować strukturę ligandu promezogenicznego w celu uzyskania odwracalnie przełączalnych agregatów nanocząstek, przełączalnych pomiędzy różnymi, dalekozasięgowo uporządkowanymi fazami. W tym celu zaprojektowałem trzy nowe promezogeniczne ligandy, w których zachowałem ogólną architekturę cząsteczki **lig\_1**, jednakże zróżnicowałem podstawniki pierścienia aromatycznego, który jest najbardziej zbliżony do powierzchni nanocząstki. Schemat syntezy zaprezentowano na Rysunku 4. Nadzorowałem syntezę ligandu **lig\_2** i zsyntetyzowałem ligandy **lig\_3** oraz **lig\_4**.

Po raz pierwszy w przypadku badań nad mezogenicznymi nanocząstkami, ligandy zostały przyłączone do więcej niż jednego rodzaju nanocząstek (różniących się zarówno materiałem budującym rdzeń, jak i jego rozmiarem). To podejście umożliwiło mi szeroką analizę korelacji pomiędzy budową elementów składowych materiałów hybrydowych (rdzeń, ligandy) a ich właściwościami (**hyb\_II** – **hyb\_X**, Tabela 3). Pomiary SAXS dla nanomateriałów plazmowych

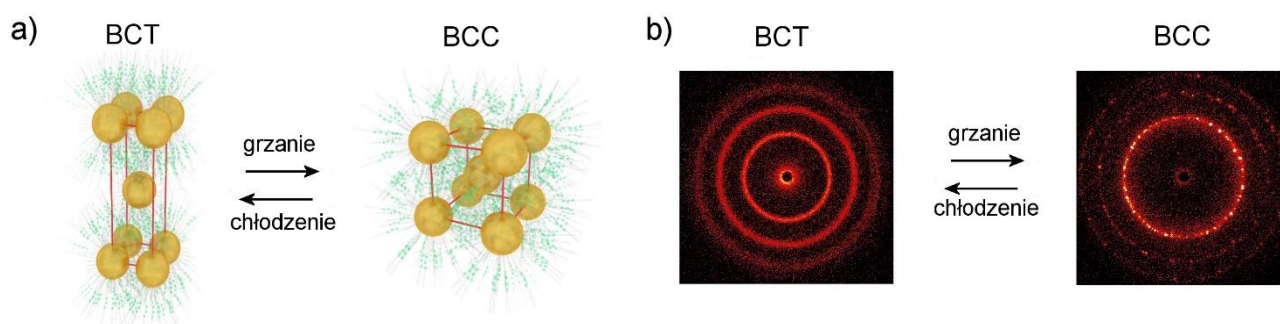
uzyskanych z wykorzystaniem ligandów **lig\_2** i **lig\_3** nie przyniosły oczekiwanych rezultatów, tzn. tworzone agregaty miały charakter krótkozasięgowy (**hyb\_III**, **hyb\_IV**) lub materiały te były statyczne (**hyb\_VI**, **hyb\_VII**). Plazmoniczne, dynamiczne agregaty nanocząstek udało się uzyskać dzięki wykorzystaniu ligandu **lig\_4**.



Rysunek 4. Schemat syntezy ligandów **lig\_2**, **lig\_3** oraz **lig\_4**. Schemat syntezy związku **4** przedstawiony został na Rysunku 1. (a) 1. Zn/CH<sub>3</sub>COOH; 2. (COCl)<sub>2</sub>, toluen, t.w.; 3. alkohol 4-hydroksybenzylowy, TEA, DMAP, THF. (b) 1. Zn/CH<sub>3</sub>COOH; 2. (COCl)<sub>2</sub>, toluen, t.w.; 3. hydrochinon, TEA, DMAP, THF. (c) 1. Zn/CH<sub>3</sub>COOH; 2. (COCl)<sub>2</sub>, toluen, t.w.; 3. alkohol 3-hydroksybenzylowy, TEA, DMAP, THF. (d) Kwas 16-merkaptohexadekanowy, DCC, DMAP, THF.

Najważniejszym osiągnięciem wspomnianych badań było uzyskanie pierwszego agregatu plazmonicznych nanocząstek mezogenicznych (**hyb\_IX**), który wykazuje: (i) przejście fazowe pomiędzy dwiema fazami o dalekozasięgowym uporządkowaniu 3D, oraz (ii) dynamiczne właściwości optyczne. Mianowicie, jak wykazałem za pomocą pomiarów SAXS, nanocząstki **hyb\_IX** wykazywały rekonfigurowalność pomiędzy układem tetragonalnym centrowanym objętościowo (BCT) a układem regularnym przestrzennie centrowanym (BCC, Rysunek 5, Tabela 3). Należy podkreślić, że w tym przypadku (w przeciwieństwie do **hyb\_I**) do wytworzenia agregatu o dalekozasięgowym uporządkowaniu w niskiej temperaturze nie było wymagane wolne chłodzenie. Zmianie symetrii agregatu towarzyszyło przesunięcie położenia maksimum pasma plazmonowego o 8 nm, co wykazałem za pomocą pomiarów UV/Vis. Podsumowując, zaproponowana architektura molekularna ligandu umożliwiła rozwiązanie niektórych problemów rekonfigurowalnych, dalekozasięgowo uporządkowanych układów nanocząstek dla zastosowań fonicznych. Jednakże, relatywnie wysoka temperatura przejścia fazowego ograniczała stabilność nanomateriałów. Rozwiązania problemu upatrywałem w dalszej modyfikacji architektury promezogenicznych ligandów.



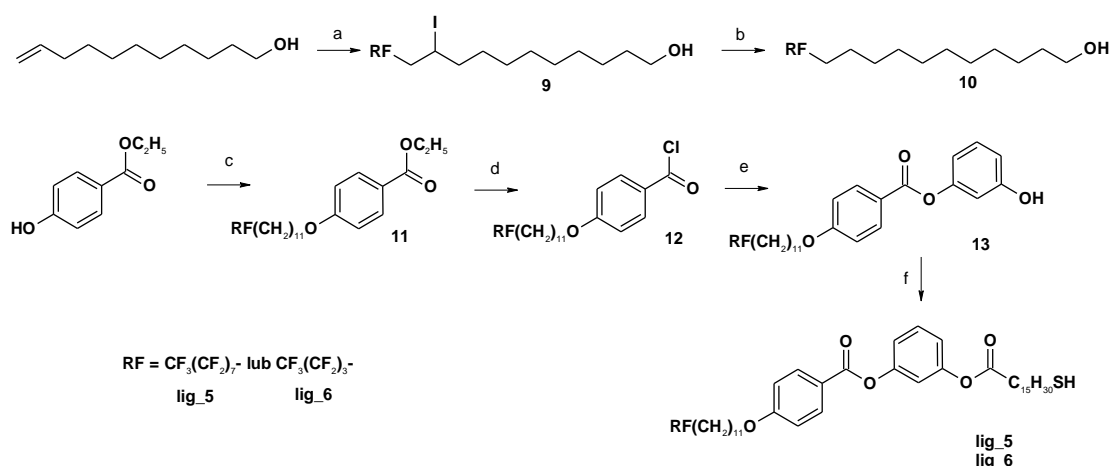


Rysunek 5. Charakterystyka strukturalna materiału **hyb\_IX**. (a) Schematyczne przedstawienie przestrzennego rozmieszczenia nanocząstek oraz ligandów dla faz: tetragonalnej centrowanej objętościowo (BCT) i regularnej przestrzennie centrowanej (BCC). (b) Dyfraktogramy SAXS niezorientowanej próbki uzyskane w 30 i 120°C.

Aby obniżyć temperatury przejść fazowych hybrydowych nanomateriałów postanowiłem wykorzystać promezogeniczne ligandy, których sztywny, anizotropowy rdzeń zbudowany jest z mniejszej liczby pierścieni aromatycznych. Jednak należy pamiętać, że w przypadku LC NPs, podejście to może skutkować obniżoną tendencją ligandów do przestrzennej segregacji. W celu pokonania wspomnianego ograniczenia zaproponowałem, aby do struktury promezogenicznych ligandów wprowadzić semifluorowany łańcuch terminalny, który ma tendencję do separacji od organicznych związków węglowodorowych.<sup>58–62</sup>

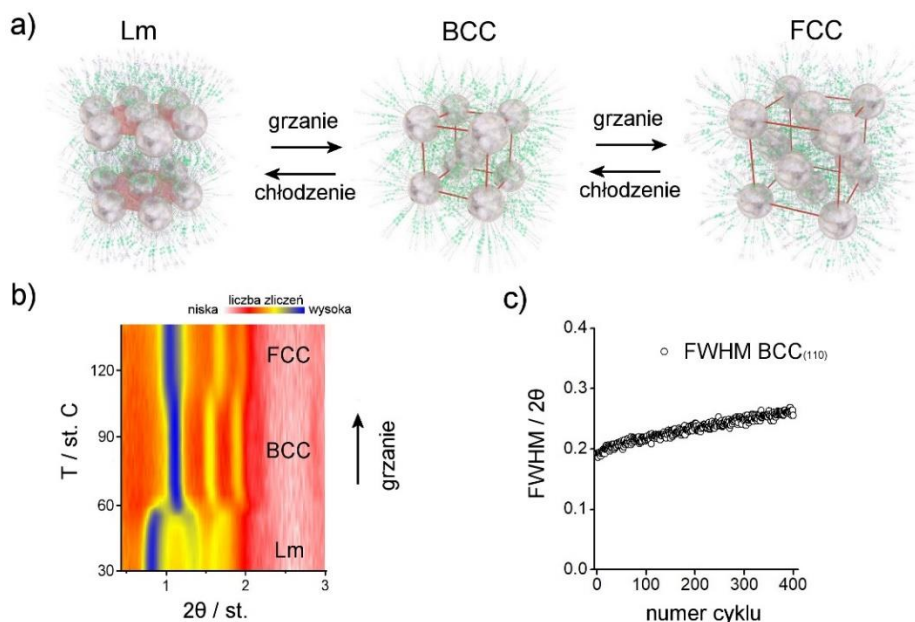
Zgodnie z powyższymi rozważaniami zaprojektowałem, zsyntetyzowałem i potwierdziłem strukturę ligandów **lig\_5** i **lig\_6** (Rysunek 6). Są to związki dwupierścieniowe (w porównaniu do trójpierścieniowych związków **lig\_1** – **lig\_4**), posiadające semifluorowany, alkiłowy łańcuch terminalny. W celu uzyskania jak najsilniejszej odpowiedzi optycznej układu nanocząstek hybrydowych postanowiłem wykorzystać nanocząstki srebra o średnicy większej niż w poprzednich badaniach ( $5,2 \pm 0,4$  nm).

Związki **lig\_5** i **lig\_6** oraz nanokryształy srebra wykorzystałem do reakcji wymiany ligandów uzyskując dwa nanomateriały hybrydowe **hyb\_XI** i **hyb\_XII** (Tabela 3). Za pomocą pomiarów SAXS potwierdziłem, że materiał **hyb\_XI** wykazuje dalekozasięgowo uporządkowaną, odwracalnie przełączalną strukturę (sekwencja faz: Lm 90°C BCC). Wykazałem też, że zmianie symetrii towarzyszy przesunięcie położenia maksimum pasma plazmonowego o 19 nm. Niestety, badania SAXS wskazały na niską stabilność materiału - już po siedmiu cyklach grzania/chłodzenia, zauważyłem że szerokość połówkowa głównego sygnału dyfrakcyjnego dla struktury BCC znacznie wzrosła (Rysunek S6e w materiale uzupełniającym do publikacji [H5]), co wskazywało na obniżenie zakresu korelacji uporządkowania pozycyjnego nanocząstek. Z tego powodu postanowiłem skupić się na nanomateriale opartym na ligandzie **lig\_6**, który ma krótszą fluorowaną część łańcucha terminalnego. Miałem nadzieję, że ta relatywnie mała zmiana architektury molekularnej ligandu przełoży się na obniżenie temperatury przejścia fazowego hybrydowego nanomateriału.



Rysunek 6. Schemat syntezy związków **lig\_5** i **lig\_6**. (a)  $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{I}$  lub  $\text{C}_4\text{F}_9\text{I}$ ,  $\text{NaHCO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ ,  $\text{CH}_3\text{CN}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ . (b)  $\text{Zn}$ ,  $\text{HI}$ ,  $\text{EtOH}$ , t.w. (c) **10**, DIAD,  $\text{Ph}_3\text{P}$ , ultradźwięki, THF. (d) 1.  $\text{KOH}/\text{EtOH}$ , t.w.; 2.  $(\text{COCl})_2$ , toluen, t.w. (e) Rezorcyna, TEA, DMAP, THF. (f) Kwas 16-merkaptoheksadecanowy, DCC, DMAP, THF.

Na podstawie pomiarów SAXS materiału **hyb\_XII** określiłem jego sekwencję faz: Lm ( $60^\circ\text{C}$ ) BCC ( $110^\circ\text{C}$ ) FCC (Rysunek 7a,b, Tabela 3). Opracowany materiał był pierwszym przykładem agregatu nanocząstek srebra, który wykazywał rekonfigurowalność pomiędzy trzema różnymi, dalekozasięgowo uporządkowanymi fazami. Obserwowanym zmianom strukturalnym towarzyszyła przełączalność właściwości optycznych, co wykazałem za pomocą pomiarów UV/Vis. Istotnym osiągnięciem było uzyskanie najwyższej dotychczas opisanej wartości przesunięcia położenia maksimum pasma plazmonowego obserwowanego dla dalekozasięgowo uporządkowanych agregatów mezogenicznych nanocząstek w stanie stałym (aż o  $\sim 41$  nm). Co ważne, eksperymentalne wyniki pomiarów UV/Vis były w doskonałej zgodności z teoretycznie modelowanymi właściwościami.



Rysunek 7. Charakterystyka strukturalna materiału **hyb\_XII**. (a) Schematyczne przedstawienie przestrzennego rozmieszczenia nanocząstek oraz ligandów dla faz: lamelaryjnej (Lm), regularnej centrowanej objętościowo (BCC) i regularnej centrowanej ściennie (FCC). (b) Mapa ewolucji dyfraktogramu dla materiału hybrydowego podczas ogrzewania. (c) Zależność szerokości połówkowej głównego pików dyfrakcyjnego fazy BCC (110), w zależności od liczby cykli grzania/chłodzenia próbki ( $30/70^\circ\text{C}$ ).

Z punktu widzenia stabilności nanomateriału **hyb\_XII** kluczowa była obserwacja, że pierwsze przejście fazowe (pomiędzy strukturami o symetrii Lm i BCC) następowało w 60°C, czyli w temperaturze znacznie niższej niż w przypadku wcześniej badanych hybrydowych nanocząstek srebra.<sup>H1,H2</sup> Z tego względu postanowiłem przetestować stabilność materiału **hyb\_XII** w wielu cyklach przełączania pomiędzy fazami Lm i BCC. Analizując literaturę, zauważyłem, że zazwyczaj w przypadku rekonfigurowalnych agregatów nanocząstek badania przełączalności (stabilności) są ograniczone do dziesiątek cykli, co wydaje się być bardzo małą liczbą w kontekście przyszłych zastosowań w urządzeniach fotonicznych.<sup>63-65</sup> Postanowiłem zatem wykonać badania stabilności wykonując o rząd wielkości więcej cykli. Wyniki eksperymentalne pozwoliły mi udowodnić, że materiał **hyb\_XII** można przełączyć nawet 400 razy, przy czym szerokość połówkowa głównego sygnału dyfrakcyjnego fazy BCC wzrosła o ok. 35% (Rysunek 7c), czyli mniej, niż w materiale **hyb\_XI** już po siedmiu cyklach. W mojej opinii, ważnym spostrzeżeniem w kontekście badań nad przełączalnymi strukturami, była także obserwacja, że zmiany w obrazie dyfrakcyjnym związane z powolną degradacją materiału były słabo widoczne w ciągu pierwszych kilkunastu cykli. Oznacza to, że łatwo jest przecenić stabilność dynamicznego nanomateriału na podstawie krótkich badań przełączania i podkreśla potrzebę dłuższego testowania rekonfigurowalności agregatów nanocząstek.

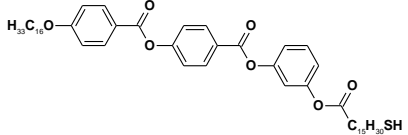
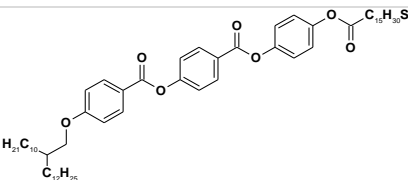
Reasumując, dzięki zaproponowanej strukturze liganda promezogenicznego **lig\_6** udało się opracować dynamiczny, plazmoniczny nanomateriał o perspektywicznych właściwościach względem szybkości rekonfiguracji, stabilności i odpowiedzi optycznej.

### III.D Inne metody modyfikacji rekonfigurowalnych agregatów nanocząstek

Na podstawie analizy materiałów hybrydowych opisanych w pracach przeglądowych [H6] i [H7] zauważyłem, że w skład monowarstwy organicznej stabilizującej nanocząstki mezogeniczne wchodziły: (i) jedynie ligandy (pro)mezogeniczne lub (ii) ligandy (pro)mezogeniczne wraz z alkilowymi koligandami. Dla drugiego przypadku wykazano, że długość koligandu alkilowego może wpływać na symetrię i przełączalność tworzonych struktur, ale analogicznych badań dla wpływu obecności grup funkcyjnych alkilowych koligandów nie przeprowadzono. Postanowiłem zatem zbadać, czy wykorzystanie różnych sfunkcjonalizowanych koligandów, przy zachowaniu tego samego ligandu promezogenicznego, pozwoli na obserwowanie zmian właściwości strukturalnych uzyskanych rekonfigurowalnych nanomateriałów. Strategia ta wydaje się rozsądna, biorąc pod uwagę czas i zasoby wymagane do przeprowadzenia syntezy związku. W oparciu o przyjęte założenia, zaprojektowałem pięć nanomateriałów przygotowanych z wykorzystaniem ligandu **lig\_1** (Tabela 4):

- materiały hybrydowe **hyb\_XIII**, **hyb\_XIV** i **hyb\_XV**, oparte na nanokryształach złota z wykorzystaniem koligandów: dodekanotiolu, heksadekanotiolu lub 1H,1H,2H,2H-perfluorodekanotiolu,
- materiały hybrydowe **hyb\_XVI** i **hyb\_XVII**, oparte na nanokryształach srebra z wykorzystaniem koligandów: dodekanotiolu lub 11-merkpto-1-undekanolu.

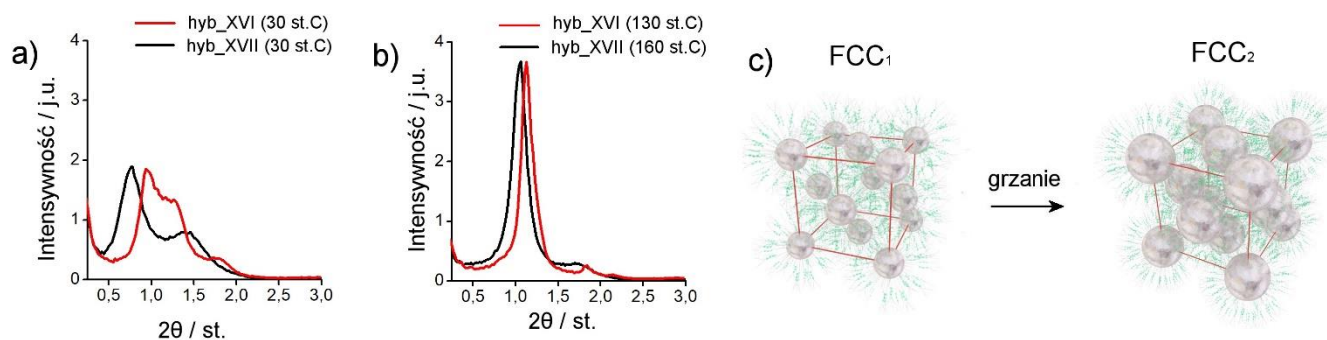
Tabela 4. Podsumowanie budowy i właściwości mezogenicznych materiałów hybrydowych uzyskanych z wykorzystaniem ligandu **lig\_1** (poza przykładem zawartym w Tabela 2) i **lig\_7**. Symbole: BCT, Iso, BCO, SRO, Lm, FCC oznaczają, odpowiednio, fazę tetragonalną centrowaną objętościowo, izotropową, ortorombową centrowaną objętościowo, krótkozasięgową, lamelną i regularną centrowaną ściennie.<sup>H5,H4</sup>

Struktura (pro)mezogenicznego ligandu / symbol ligandu	Struktura alkilowego koliganda	Typ NPs, średnica [nm]	Sekwencja faz	Parametry strukturalne faz	Symbol materiału / odnośnik
 <p><b>lig_1</b></p>	C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> SH	Au, 3,6±0,4 nm	BCT (100°C) Iso	Lm: d <sub>30°C</sub> ~15,8 nm a <sub>30°C</sub> ~5,1 nm d <sub>95°C</sub> ~14,6 nm a <sub>95°C</sub> ~5,6 nm Iso: a~7,5 nm	<b>hyb_XIII</b> <sup>H4</sup>
	C <sub>16</sub> H <sub>33</sub> SH	Au, 3,6±0,4 nm	BCO (85°C) FCC	BCO: a <sub>90°C</sub> ~6,7 nm c <sub>90°C</sub> ~14,5 nm b <sub>90°C</sub> ~4,6 nm FCC: a~12,8 nm	<b>hyb_XIV</b> <sup>H4</sup>
	CF <sub>3</sub> (CF <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> SH	Au, 3,6±0,4 nm	SRO (80°C) BCO (110°C) FCC	BCO: a <sub>80°C</sub> ~6,9 nm c <sub>80°C</sub> ~13,8 nm b <sub>80°C</sub> ~4,8 nm FCC: a~11,9 nm	<b>hyb_XV</b> <sup>H4</sup>
	C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> SH	Ag, 5,1±0,3 nm	Lm (95°C) FCC	Lm: d <sub>30°C</sub> ~9,1 nm a <sub>30°C</sub> ~6,9 nm d <sub>90°C</sub> ~8,2 nm a <sub>90°C</sub> ~7,4 nm FCC: a~13,3 nm	<b>hyb_XVI</b> <sup>H4</sup>
	HO(CH <sub>2</sub> ) <sub>11</sub> SH	Ag, 5,2±0,4 nm	Lm (140°C) FCC	Lm: d <sub>30°C</sub> ~10,4 nm a <sub>30°C</sub> ~6,2 nm FCC: a~13,5 nm	<b>hyb_XVII</b> <sup>H4</sup>
 <p><b>lig_7</b></p>	C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> SH	Ag, FCC <sub>1</sub> : ~4,4 nm FCC <sub>2</sub> : ~8,3 nm	FCC <sub>1</sub> (180°C, 25 min) FCC <sub>2</sub>	FCC <sub>1</sub> : a <sub>FCC1_180°C</sub> ~15,2 nm FCC <sub>2</sub> : a <sub>FCC2_180°C</sub> ~20,8 nm	<b>hyb_XVIII</b> <sup>H3</sup>

Istotnym spostrzeżeniem, poczynionym w ramach omawianej pracy była obserwacja, że obniżenie rozrzutu wielkości mezogenicznych nanocząstek sprzyja powstawaniu uporządkowanych faz o dalekozasięgowym uporządkowaniu. Wniosek ten wysnułem na podstawie analizy materiału **hyb\_XVI**, który jest podobny pod względem składu do **hyb\_I**, jednakże w podwyższonej temperaturze zamiast fazy izotropowej tworzy fazę FCC. Jednak najważniejszym osiągnięciem tej części cyklu prac, było potwierdzenie, że poprzez wykorzystanie koligandów alkilowych z różnymi grupami funkcyjnymi można:

- modulować symetrię uzyskiwanych agregatów, np. różne sekwencje faz materiałów **hyb\_XIII** i **hyb\_XV** (Tabela 4),
- wpływać na stabilność termiczną fazy niskotemperaturowej, np. różne temperatury przejść fazowych **hyb\_XVI** vs. **hyb\_XVII** (Tabela 4).

Warto też zauważyć, że użycie koligandu alkilowego z terminalną grupą hydroksylową (**hyb\_XVII**), w porównaniu do materiału z koligandem niesfunkcjonalizowanym (**hyb\_XVI**), powoduje zwiększenie anizotropii kształtu organicznej monowarstwy stabilizującej nanocząstki, co można ocenić na podstawie położenia pików dyfrakcyjnych (Rysunek 8a).



Rysunek 8. (a) Dyfraktogramy materiałów **hyb\_XVI** i **hyb\_XVII** w 30°C (fazy lamelarne). (b) Dyfraktogramy materiałów **hyb\_XVI** w 130°C i **hyb\_XVII** w 160°C (fazy regularne ściennie centrowane). (c) Schematyczne przedstawienie przestrzennego rozmieszczenia nanocząstek oraz ligandów dla faz FCC materiału **hyb\_XVIII**.

We wszystkich powyżej opisanych materiałach hybrydowych dynamiczna samoorganizacja wynikała ze zmiany kształtu organicznej otoczki stabilizującej metaliczne nanokryształy, co, jak tłumaczyłem w podrozdziale III.B, ogranicza wielkość nanocząstek, którą możemy stosować w tym podejściu. Jednym ze sposobów na pokonanie tego ograniczenia może być zastosowanie procesu starzenia Ostwalda do kontrolowanego wzrostu wielkości metalicznego rdzenia nanocząstek, już po wytworzeniu dalekozasięgowo uporządkowanych układów.<sup>38</sup> Zmotywowany nielicznymi pracami poświęconymi dynamicznym nanomateriałom uzyskanymi tym sposobem<sup>66</sup> postanowiłem sprawdzić, czy to podejście można wykorzystać w przypadku nanocząstek stabilizowanych promezogenicznymi ligandami.

Mając na uwadze, że wspomniany proces wymaga ogrzewania próbki do wysokiej temperatury, zaprojektowałem promezogeniczny ligand (**lig\_7**), który, jak sądziłem, dzięki dużej objętości grupy terminalnej (rozgałęziony łańcuch alkilowy) łańcuchowi terminalnemu, będzie sprzyjał samoorganizacji nanocząstek nim pokrytych w dalekozasięgowo uporządkowane fazy w wysokich temperaturach. Z wykorzystaniem wspomnianego ligandu przygotowałem materiały hybrydowe o różnym stosunku molowym **lig\_7** do koligandów alkilowych. Co istotne, pomiary SAXS dla zawiesiny nanocząstek wskazały, że termiczna stabilność nanocząstek wzrasta wraz ze zwiększaniem relatywnej zawartości ligandu **lig\_7** w monowarstwie stabilizującej nanokryształy.

W dalszej analizie wykazaliśmy, że materiał hybrydowy **hyb\_XVIII**, którego otoczka organiczna w 70% składa się z ligandów promezogenicznych tworzy w 180°C strukturę FCC o wielkości komórki elementarnej ~15,2 nm. W oparciu o badania TEM oraz SAXS, można założyć, że w tych warunkach (bezpośrednio po podgrzaniu) rdzenie metaliczne nanocząstek są tej samej wielkości co bezpośrednio po syntezie materiału hybrydowego. Co istotne, dalsze ogrzewanie spowodowało wytworzenie struktury FCC o znacznie większym rozmiarze komórki elementarnej (~20,8 nm) sugerując wzrost wielkości metalicznych rdzeni (Rysunek 8c). Obrazowanie TEM dowiodło prawidłowości tych podejrzeń.

Podsumowując, powyższe badania dowiodły, że można kontrolować stabilność termiczną nanocząstek mezogenicznych poprzez wprowadzenie na ich powierzchnię odpowiednich koligandów, oraz że proces starzenia Ostwalda może być wykorzystany w przypadku nanocząstek stabilizowanych ligandami promezogenicznymi do osiągnięcia przełączalnej (choć nie odwracalnej) samoorganizacji.

#### IV. Podsumowanie i przyszłe cele badawcze

Za swoje największe osiągnięcia w przedstawionej serii prac uznaję:

- Opracowanie, zsyntetyzowanie oraz scharakteryzowanie struktury ligandu **lig\_1**, który pozwolił na uzyskanie rekonfigurowalnych, dalekozasięgowo uporządkowanych agregatów nanocząstek. Co istotne, stosowana przeze mnie strategia uzyskiwania dynamicznych nanomateriałów nie wymaga obecności rozpuszczalnika, co jest istotne z punktu widzenia zastosowań nanomateriałów w urządzeniach fonicznych.
- Zoptymalizowanie warunków przeprowadzania reakcji wymiany ligandów na nanocząstkach, co przełożyło się na obniżenie strat związanych z koalescencją nanocząstek w trakcie tego procesu.<sup>H1</sup>
- Uzyskanie po raz pierwszy odwracalnie przełączalnego metamateriału o przenikalności elektrycznej bliskiej zeru zbudowanego z nanocząstek.<sup>H1</sup>
- Przedstawienie dowodów na to, że powyżej wspomniana strategia dynamicznej samoorganizacji pozwala na ciągłą zmianę parametrów strukturalnych faz tworzonych przez nanocząstki, co wynika ze stopniowej reorganizacji ligandów organicznych wokół nanocząstek pod wpływem zmian temperatury. Wyniki te są stoją w opozycji do wcześniej opisywanych rekonfigurowalnych, dalekozasięgowo uporządkowanych agregatów nanocząstek, które można przełączać jedynie w sposób skokowy. U podstaw unikatowości zaprezentowanej przez mnie strategii leży odpowiednie zaplanowanie i zsyntezowanie ligandów promezogenicznych.<sup>H1, H2, H4, H5</sup>
- Przedstawienie dowodów na to, że wspomniana ciągła zmiana parametrów strukturalnych faz przekłada się na możliwość obserwacji stopniowej zmiany właściwości optycznych nanomateriałów.<sup>H1</sup>
- Opracowanie struktury ligandu **lig\_4**, który pozwolił na osiągnięcie znacznie krótszych niż dotychczas opisanych w literaturze, czasów przełączania rekonfigurowalnych, dalekozasięgowo uporządkowanych agregatów nanocząstek.<sup>H2</sup>
- Przygotowanie pierwszego przykładu mezogenicznych nanocząstek (**hyb\_IX**), które wykazywały przełączalność pomiędzy dwoma, dalekozasięgowo uporządkowanymi strukturami 3D. Zmiana symetrii ułożenia nanocząstek wiązała się z modyfikacją właściwości optycznych finalnych nanomateriałów organiczno/nieorganicznych, a była możliwa dzięki wykorzystaniu ligandów **lig\_4**. Uzyskane właściwości są istotne w kontekście metamateriałowych zastosowań nanostruktur.<sup>H2</sup>
- Opracowanie promezogenicznych ligandów zawierających semifluorowany, terminalny łańcuch alkilowy, który pozwolił na połączenie szeregu istotnych cech rekonfigurowalnych agregatów nanocząstek: możliwość przełączania pomiędzy dalekozasięgowo uporządkowanymi fazami 3D, wysoką anizotropię strukturalną dla niskotemperaturowej fazy (co przekłada się na dużą odpowiedź optyczną po przełączeniu do struktury najgęstszego upakowania) oraz wysoką stabilność.<sup>H5</sup>
- Zaplanowanie i wykonanie pomiarów rentgenowskich, które pozwoliły na testowanie trwałości rekonfigurowalnych agregatów nanocząstek w liczbie cykli o rząd wielkości większym niż dotychczas opisywane w literaturze. Pomiary te niosą też istotną informację o potrzebie przeprowadzania tego typu testów, gdyż pierwsze kilkanaście cykli przełączeń może nie wskazywać na proces degradacji w dłuższej perspektywie.<sup>H5</sup>

- Opracowanie uproszczonej metody modyfikacji właściwości strukturalnych rekonfigurowalnych agregatów nanocząstek poprzez dobór składu otoczki organicznej nanocząstek, a konkretnie użycie funkcjonalizowanych alkilowych koligandów wraz z ligandami promezogenicznymi. Strategia ta pozwoliła na zmiany symetrii ułożenia nanocząstek oraz modyfikacje termicznej stabilności anizotropowych układów. Ta druga obserwacja może mieć szczególne znaczenie dla urządzeń fotonicznych wymagających użycia anizotropowych agregatów nanocząstek o wysokiej stabilności.<sup>H4</sup>
- Zaprojektowanie mezogenicznych nanocząstek, dla których można było wykorzystać proces starzenia Ostwalda do modyfikacji rozmiarów metalicznych nanokryształów po wytworzeniu dalekozasięgowo uporządkowanego agregatu.<sup>H5</sup>
- Podkreślenie możliwości wykorzystania ciekłokrystalicznych nanocząstek do przygotowania dynamicznych nanomateriałów o przełączalnych właściwościach.<sup>H6,H7</sup>

Opracowane w ramach powyższych prac ligandy promezogeniczne są obecnie wykorzystywane do uzyskania dynamicznej samoorganizacji nanokryształów półprzewodnikowych, rekonfigurowalnych układów binarnych, a także helikalnych nanostruktur (przy wykorzystaniu mezogenicznej matrycy).

## V. Bibliografia

- (1) Daniel, M.-C.; Astruc, D. Gold Nanoparticles: Assembly, Supramolecular Chemistry, Quantum-Size-Related Properties, and Applications toward Biology, Catalysis, and Nanotechnology. *Chem. Rev.* **2004**, *104* (1), 293–346.
- (2) Dreyer, D. R.; Park, S.; Bielawski, C. W.; Ruoff, R. S. The Chemistry of Graphene Oxide. *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39* (1), 228–240.
- (3) Novoselov, K. S. Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. *Science* **2004**, *306* (5696), 666–669.
- (4) Yang, J.; Lee, J. Y.; Ying, J. Y. Phase Transfer and Its Applications in Nanotechnology. *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40* (3), 1672–1696.
- (5) Ryder, C. R.; Wood, J. D.; Wells, S. A.; Yang, Y.; Jariwala, D.; Marks, T. J.; Schatz, G. C.; Hersam, M. C. Covalent Functionalization and Passivation of Exfoliated Black Phosphorus via Aryl Diazonium Chemistry. *Nat. Chem.* **2016**, *8* (6), 597–602.
- (6) Grzelczak, M.; Vermant, J.; Furst, E. M.; Liz-Marzán, L. M. Directed Self-Assembly of Nanoparticles. *ACS Nano* **2010**, *4* (7), 3591–3605.
- (7) Balazs, A. C.; Emrick, T.; Russell, T. P. Nanoparticle Polymer Composites: Where Two Small Worlds Meet. *Science* **2006**, *314* (5802), 1107–1110.
- (8) Liz-Marzán, L. M. Gold Nanoparticle Research before and after the Brust-Schiffrin Method. *Chem. Commun.* **2013**, *49* (1), 16–18.
- (9) Brust, M.; Walker, M.; Bethell, D.; Schiffrin, D. J.; Whyman, R. Synthesis of Thiol-Derivatized Gold Nanoparticles in a Two-Phase Liquid-Liquid System. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 801–802.
- (10) Hostetler, M. J.; Templeton, A. C.; Murray, R. W. Dynamics of Place-Exchange Reactions on Monolayer-Protected Gold Cluster Molecules. *Langmuir* **1999**, *15* (11), 3782–3789.
- (11) Templeton, A. C.; Hostetler, M. J.; Warmoth, E. K.; Chen, S.; Hartshorn, C. M.; Krishnamurthy,

- V. M.; Forbes, M. D. E.; Murray, R. W. Gateway Reactions to Diverse, Polyfunctional Monolayer-Protected Gold Clusters. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120* (19), 4845–4849.
- (12) Ingram, R. S.; Hostetler, M. J.; Murray, R. W. Poly-Hetero- $\omega$ -Functionalized Alkanethiolate-Stabilized Gold Cluster Compounds. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119* (39), 9175–9178.
- (13) Hostetler, M. J.; Green, S. J.; Stokes, J. J.; Murray, R. W. Monolayers in Three Dimensions: Synthesis and Electrochemistry of  $\omega$ -Functionalized Alkanethiolate-Stabilized Gold Cluster Compounds. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118* (17), 4212–4213.
- (14) Brust, M.; Fink, J.; Bethell, D.; Schiffrin, D. J.; Kiely, C. Synthesis and Reactions of Functionalised Gold Nanoparticles. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, No. 16, 1655.
- (15) Hutter, E.; Fendler, J. H. Exploitation of Localized Surface Plasmon Resonance. *Adv. Mater.* **2004**, *16* (19), 1685–1706.
- (16) Kabashin, A. V.; Evans, P.; Pastkovsky, S.; Hendren, W.; Wurtz, G. A.; Atkinson, R.; Pollard, R.; Podolskiy, V. A.; Zayats, A. V. Plasmonic Nanorod Metamaterials for Biosensing. *Nat. Mater.* **2009**, *8* (11), 867–871.
- (17) Christopher, P.; Xin, H.; Linic, S. Visible-Light-Enhanced Catalytic Oxidation Reactions on Plasmonic Silver Nanostructures. *Nat. Chem.* **2011**, *3* (6), 467–472.
- (18) Adleman, J. R.; Boyd, D. A.; Goodwin, D. G.; Psaltis, D. Heterogeneous Catalysis Mediated by Plasmon Heating. *Nano Lett.* **2009**, *9* (12), 4417–4423.
- (19) Atwater, H. A.; Polman, A. Plasmonics for Improved Photovoltaic Devices. *Nat. Mater.* **2010**, *9* (3), 205–213.
- (20) Liu, Q.; Cui, Y.; Gardner, D.; Li, X.; He, S.; Smalyukh, I. I. Self-Alignment of Plasmonic Gold Nanorods in Reconfigurable Anisotropic Fluids for Tunable Bulk Metamaterial Applications. *Nano Lett.* **2010**, *10* (4), 1347–1353.
- (21) Henzie, J.; Lee, M. H.; Odom, T. W. Multiscale Patterning of Plasmonic Metamaterials. *Nat. Nanotechnol.* **2007**, *2* (9), 549–554.
- (22) Engheta, N. Circuits with Light at Nanoscales : Optical Nanocircuits. *Science* **2007**, *317*, 1698–1702.
- (23) Grzelczak, M.; Pérez-Juste, J.; Mulvaney, P.; Liz-Marzán, L. M. Shape Control in Gold Nanoparticle Synthesis. *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37* (9), 1783–1791.
- (24) Mourdikoudis, S.; Liz-Marzán, L. M. Oleylamine in Nanoparticle Synthesis. *Chem. Mater.* **2013**, *25* (9), 1465–1476.
- (25) Chen, T.; Pourmand, M.; Feizpour, A.; Cushman, B.; Reinhard, B. M. Tailoring Plasmon Coupling in Self-Assembled One-Dimensional Au Nanoparticle Chains through Simultaneous Control of Size and Gap Separation. *J. Phys. Chem. Lett.* **2013**, *4* (13), 2147–2152.
- (26) Tao, A.; Sinsersuksakul, P.; Yang, P. Tunable Plasmonic Lattices of Silver Nanocrystals. *Nat. Nanotechnol.* **2007**, *2* (7), 435–440.
- (27) Qian, Z.; Ginger, D. S. Reversibly Reconfigurable Colloidal Plasmonic Nanomaterials. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139* (15), 5266–5276.
- (28) Grzelczak, M.; Liz-Marzán, L. M.; Klajn, R. Stimuli-Responsive Self-Assembly of Nanoparticles. *Chem. Soc. Rev.* **2019**, *48* (5), 1342–1361.
- (29) Zheludev, N. I. Obtaining Optical Properties on Demand. *Science* **2015**, *348* (6238), 973–974.
- (30) Schreiber, R.; Luong, N.; Fan, Z.; Kuzyk, A.; Nickels, P. C.; Zhang, T.; Smith, D. M.; Yurke, B.; Kuang, W.; Govorov, A. O.; et al. Chiral Plasmonic DNA Nanostructures with Switchable Circular Dichroism. *Nat. Commun.* **2013**, *4*, 1–6.
- (31) Sashuk, V.; Winkler, K.; Żywociński, A.; Wojciechowski, T.; Górecka, E.; Fiałkowski, M. Nanoparticles in a Capillary Trap: Dynamic Self-Assembly at Fluid Interfaces. *ACS Nano* **2013**, *7* (10), 8833–8839.
- (32) Y. Kim, R. J. Macfarlane, M. R. Jones, C. A. Mirkin, Transmutable nanoparticles with



- reconfigurable surface ligands. *Science* **2016**, *351*, 579–582.
- (33) Saliba, S.; Mingotaud, C.; Kahn, M. L.; Marty, J.-D. Liquid Crystalline Thermotropic and Lyotropic Nanohybrids. *Nanoscale* **2013**, *5* (15), 6641–6661.
- (34) Heo, K.; Miesch, C.; Emrick, T.; Hayward, R. C. Thermally Reversible Aggregation of Gold Nanoparticles in Polymer Nanocomposites through Hydrogen Bonding. *Nano Lett.* **2013**, *13* (11), 5297–5302.
- (35) Tokarev, I.; Minko, S. Tunable Plasmonic Nanostructures from Noble Metal Nanoparticles and Stimuli-Responsive Polymers. *Soft Matter* **2012**, *8* (22), 5980.
- (36) Collier, C. P. Reversible Tuning of Silver Quantum Dot Monolayers Through the Metal-Insulator Transition. *Science* **1997**, *277* (5334), 1978–1981.
- (37) Stamatoiu, O.; Mirzaei, J.; Feng, X.; Hegmann, T. Nanoparticles in Liquid Crystals and Liquid Crystalline Nanoparticles. In *Topics in current chemistry*, 2011; Vol. 318, pp 331–393.
- (38) Nealon, G. L.; Greget, R.; Dominguez, C.; Nagy, Z. T.; Guillon, D.; Gallani, J.-L.; Donnio, B. Liquid-Crystalline Nanoparticles: Hybrid Design and Mesophase Structures. *Beilstein J. Org. Chem.* **2012**, *8*, 349–370.
- (39) Dintinger, J.; Tang, B.-J.; Zeng, X.; Liu, F.; Kienzler, T.; Mehl, G. H.; Ungar, G.; Rockstuhl, C.; Scharf, T. A Self-Organized Anisotropic Liquid-Crystal Plasmonic Metamaterial. *Adv. Mater.* **2013**, *25* (14), 1999–2004.
- (40) Mang, X.; Zeng, X.; Tang, B.; Liu, F.; Ungar, G.; Zhang, R.; Cseh, L.; Mehl, G. H. Control of Anisotropic Self-Assembly of Gold Nanoparticles Coated with Mesogens. *J. Mater. Chem.* **2012**, *22* (22), 11101–11106.
- (41) Mischler, S.; Guerra, S.; Deschenaux, R. Design of Liquid-Crystalline Gold Nanoparticles by Click Chemistry. *Chem. Commun.* **2012**, *48* (16), 2183–2185.
- (42) Yu, C. H.; Schubert, C. P. J.; Welch, C.; Tang, B. J.; Tamba, M.-G.; Mehl, G. H. Design, Synthesis, and Characterization of Mesogenic Amine-Capped Nematic Gold Nanoparticles with Surface-Enhanced Plasmonic Resonances. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134* (11), 5076–5079.
- (43) Kanie, K.; Matsubara, M.; Zeng, X.; Liu, F.; Ungar, G.; Nakamura, H.; Muramatsu, A. Simple Cubic Packing of Gold Nanoparticles through Rational Design of Their Dendrimeric Corona. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134* (2), 808–811.
- (44) Wojcik, M. M.; Gora, M.; Mieczkowski, J.; Romiszewski, J.; Gorecka, E.; Pocięcha, D. Temperature-Controlled Liquid Crystalline Polymorphism of Gold Nanoparticles. *Soft Matter* **2011**, *7* (22), 10561.
- (45) Zeng, X.; Liu, F.; Fowler, A. G.; Ungar, G.; Cseh, L.; Mehl, G. H.; Macdonald, J. E. 3D Ordered Gold Strings by Coating Nanoparticles with Mesogens. *Adv. Mater.* **2009**, *21* (17), 1746–1750.
- (46) Donnio, B.; García-Vázquez, P.; Gallani, J.-L.; Guillon, D.; Terazzi, E. Dendronized Ferromagnetic Gold Nanoparticles Self-Organized in a Thermotropic Cubic Phase. *Adv. Mater.* **2007**, *19* (21), 3534–3539.
- (47) Cseh, L.; Mehl, G. H. Structure-Property Relationships in Nematic Gold Nanoparticles. *J. Mater. Chem.* **2007**, *17* (4), 311–315.
- (48) Cseh, L.; Mehl, G. H. The Design and Investigation of Room Temperature Thermotropic Nematic Gold Nanoparticles. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128* (41), 13376–13377.
- (49) Weissflog, W.; Naumann, G.; Kosata, B.; Schröder, M. W.; Eremin, A.; Diele, S.; Vakhovskaya, Z.; Kresse, H.; Friedemann, R.; Krishnan, S. A. R.; et al. Ten Isomeric Five-Ring Bent-Core Mesogens: The Influence of the Direction of the Carboxyl Connecting Groups on the Mesophase Behaviour. *J. Mater. Chem.* **2005**, *15* (40), 4328–4337.
- (50) Shen, D.; Pegenau, A.; Diele, S.; Wirth, I.; Tschierske, C. Molecular Design of Nonchiral Bent-Core Liquid Crystals with Antiferroelectric Properties. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122* (8), 1593–1601.

- (51) Kajitani, T.; Kohmoto, S.; Yamamoto, M.; Kishikawa, K. Liquid Crystalline Amides: Linear Arrangement of Rod-like Molecules by Lateral Intermolecular Hydrogen Bonding and Molecular Shape Effect. *J. Mater. Chem.* **2004**, *14* (23), 3449–3456.
- (52) Domenici, V.; Geppi, M.; Veracini, C. A.; Blinc, R.; Lebar, A.; Zalar, B. Unusual Dynamic Behavior in the Isotropic Phase of Banana Mesogens Detected By <sup>2</sup>H NMR Line Width and T<sub>2</sub> Measurements. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109* (2), 769–774.
- (53) Lin, S. C.; Ho, R. M.; Chang, C. Y.; Hsu, C. S. Hierarchical Superstructures with Control of Helicity from the Self-Assembly of Chiral Bent-Core Molecules. *Chem. - A Eur. J.* **2012**, *18* (29), 9091–9098.
- (54) Srinivasan, M. V.; Kannan, P.; Roy, A. Photo and Electrically Switchable Behavior of Azobenzene Containing Pendant Bent-Core Liquid Crystalline Polymers. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **2013**, *51* (4), 936–946.
- (55) Lin, L.; Chen, M.; Qin, H.; Peng, X. Ag Nanocrystals with Nearly Ideal Optical Quality: Synthesis, Growth Mechanism, and Characterizations. *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 17734–17742.
- (56) Kravets, V. G.; Kabashin, A. V.; Barnes, W. L.; Grigorenko, A. N. Plasmonic Surface Lattice Resonances: A Review of Properties and Applications. *Chem. Rev.* **2018**, *118*, 5912–5951.
- (57) Young, K. L.; Ross, M. B.; Blaber, M. G.; Rycenga, M.; Jones, M. R.; Zhang, C.; Senesi, A. J.; Lee, B.; Schatz, G. C.; Mirkin, C. a. Using DNA to Design Plasmonic Metamaterials with Tunable Optical Properties. *Adv. Mater.* **2014**, *26* (4), 653–659.
- (58) Yong, J.; Chen, F.; Yang, Q.; Huo, J.; Hou, X. Superoleophobic Surfaces. *Chem. Soc. Rev.* **2017**, *46* (14), 4168–4217.
- (59) Zarzar, L. D.; Sresht, V.; Sletten, E. M.; Kalow, J. A.; Blankschtein, D.; Swager, T. M. Dynamically Reconfigurable Complex Emulsions via Tunable Interfacial Tensions. *Nature* **2015**, *518* (7540), 520–524.
- (60) Cheng, X.; Prehm, M.; Das, M. K.; Kain, J.; Baumeister, U.; Diele, S.; Leine, D.; Blume, A.; Tschierske, C. Calamitic Bolaamphiphiles with (Semi)Perfluorinated Lateral Chains: Polyphilic Block Molecules with New Liquid Crystalline Phase Structures. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125* (36), 10977–10996.
- (61) Granville, A. M.; Boyes, S. G.; Akgun, B.; Foster, M. D.; Brittain, W. J. Thermoresponsive Behavior of Semifluorinated Polymer Brushes. *Macromolecules* **2005**, *38* (8), 3263–3270.
- (62) Stangenberg, R.; Grigoriadis, C.; Butt, H.-J.; Müllen, K.; Floudas, G. Switchable Dielectric Permittivity with Temperature and Dc-Bias in a Semifluorinated Azobenzene Derivative. *Colloid Polym. Sci.* **2014**, *292*, 1939–1948.
- (63) Steiner, A. M.; Mayer, M.; Seuss, M.; Nikolov, S.; Harris, K. D.; Alexeev, A.; Kuttner, C.; König, T. A. F.; Fery, A. Macroscopic Strain-Induced Transition from Quasi-Infinite Gold Nanoparticle Chains to Defined Plasmonic Oligomers. *ACS Nano* **2017**, *11* (9), 8871–8880.
- (64) Montelongo, Y.; Sikdar, D.; Ma, Y.; McIntosh, A. J. S.; Velleman, L.; Kucernak, A. R.; Edel, J. B.; Kornyshev, A. A. Electrotunable Nanoplasmonic Liquid Mirror. *Nat. Mater.* **2017**, *16* (11), 1127–1135.
- (65) Ding, T.; Valev, V. K.; Salmon, A. R.; Forman, C. J.; Smoukov, S. K.; Scherman, O. A.; Frenkel, D.; Baumberg, J. J. Light-Induced Actuating Nanotransducers. *Proc. Natl. Acad. Sci.* **2016**, *113* (20), 5503–5507.
- (66) Goodfellow, B. W.; Rasch, M. R.; Hessel, C. M.; Patel, R. N.; Smilgies, D.-M.; Korgel, B. A. Ordered Structure Rearrangements in Heated Gold Nanocrystal Superlattices. *Nano Lett.* **2013**, *13* (11), 5710–5714.

## 5. OMÓWIENIE POZOSTAŁYCH OSIĄGNIĘĆ NAUKOWO-BADAWCZYCH

### 5.A PODSUMOWANIE DOROBKU NAUKOWEGO

Całkowita liczba publikacji	<b>18</b>
Całkowita liczba rozdziałów książkowych	<b>1</b>
Całkowita liczba złożonych/uzyskanych patentów	<b>3</b>
Całkowita liczba publikacji po uzyskaniu tytułu doktora	<b>7</b>
Sumaryczny IF (zgodnie z rokiem publikacji)	<b>109.542</b>
Całkowity IF po uzyskaniu tytułu doktora	<b>64.771</b>

Raport cytowań zaczerpnięty z bazy Web of Science dnia 20.03.2019

Sumaryczna liczba cytowań	<b>381</b>
Sumaryczna liczba cytowań bez autocytowań	<b>338</b>
Indeks Hirscha	<b>12</b>

### 5.B LISTA PUBLIKACJI WYDANYCH PRZED UZYSKANIEM TYTUŁU DOKTORA (Z WYŁĄCZENIEM PUBLIKACJI WSPOMNIANYCH W ROZDZIALE 4)

- A1.** M. Wójcik, **W. Lewandowski**, J. Matraszek, J. Mieczkowski, J. Borysiuk, D. Pocięcha, E. Górecka,  
Liquid-Crystalline Phases Made of Gold Nanoparticles.  
**Angew. Chem. Int. Ed.** 2009, 48 (28), 5167–5169. IF = 11,829
- A2.** W.R. Collins, **W. Lewandowski**, E. Schmois, J. Walish, T.M. Swager,  
Claisen Rearrangement of Graphite Oxide: A Route to Covalently Functionalized Graphenes.  
**Angew. Chem. Int. Ed.** 2011, 50 (38), 8848–8852. IF = 13,455
- A3.** E. Jaworska, **W. Lewandowski**, J. Mieczkowski, K. Maksymiuk, A. Michalska,  
Critical Assessment of Graphene as Ion-to-Electron Transducer for All-Solid-State Potentiometric Sensors.  
**Talanta** 2012, 97, 414–419. IF = 3,498
- A4.** E. Jaworska, **W. Lewandowski**, J. Mieczkowski, K. Maksymiuk, A. Michalska,  
Non-Covalently Functionalized Graphene for the Potentiometric Sensing of Zinc Ions.  
**Analyst** 2012, 137 (8), 1895–1898. IF = 3,969

- A5.** L. Drewniak, N. Maryan, **W. Lewandowski**, S. Kaczanowski, A. Skłodowska, The Contribution of Microbial Mats to the Arsenic Geochemistry of an Ancient Gold Mine. **Environ. Pollut.** 2012, 162, 190–201. IF =3,730
- A6.** E. Jaworska, **W. Lewandowski**, J. Mieczkowski, K. Maksymiuk, A. Michalska, Simple and Disposable Potentiometric Sensors Based on Graphene or Multi-Walled Carbon Nanotubes--Carbon-Plastic Potentiometric Sensors. **Analyst** 2013, 138 (8), 2363–2371. IF = 3,906
- A7.** **W. Lewandowski**, K. Jatczak, D. Pocięcha, J. Mieczkowski, Control of Gold Nanoparticle Superlattice Properties via Mesogenic Ligand Architecture. **Langmuir** 2013, 29 (10), 3404–3410. IF = 4,384

5.C LISTA PUBLIKACJI PO UZYSKANIU TYTUŁU DOKTORA OPUBLIKOWANYCH W CZASOPISMACH UWZGLĘDNIONYCH W JOURNAL CITATION REPORTS (Z WYŁĄCZENIEM PUBLIKACJI WSPOMNIANYCH W ROZDZIALE 4)

- A8.** **W. Lewandowski**, D. Constantin, K. Walicka, D. Pocięcha, J. Mieczkowski, E. Górecka, Smectic Mesophases of Functionalized Silver and Gold Nanoparticles with Anisotropic Plasmonic Properties. **Chem. Commun.** 2013, 49 (71), 7845–7847. IF = 6,718
- A9.** A. Zep, M. Wójcik, **W. Lewandowski**, K. Sitkowska, A. Promiński, J. Mieczkowski, D. Pocięcha, E. Gorecka, Phototunable Liquid-Crystalline Phases Made of Nanoparticles. **Angew. Chemie Int. Ed.** 2014, 53 (50), 13725–13728. IF = 11,261
- A10.** M. Wójcik, **W. Lewandowski**, M. Król, K. Pawłowski, J. Mieczkowski R. Lechowski, K. Zabielska, Enhancing Anti-Tumor Efficacy of Doxorubicin by Non-Covalent Conjugation to Gold Nanoparticles - in Vitro Studies on Feline Fibrosarcoma Cell Lines. **PLoS One** 2015, 10 (4), e0124955. IF = 3,057
- A11.** K. Zabielska-Koczywas, I. Dolka, M. Król, A. Zbikowski, **W. Lewandowski**, J. Mieczkowski, M. Wójcik, R. Lechowski, Doxorubicin Conjugated to Glutathione Stabilized Gold Nanoparticles (Au-GSH-Dox) as an Effective Therapeutic Agent for Feline Injection-Site Sarcomas - Chick Embryo Chorioallantoic Membrane Study. **Molecules** 2017, 22 (2). IF = 3,098
- A12.** K. Sulowska, K. Wiwatowski, P. Szustakiewicz, J. Grzelak, **W. Lewandowski**, S. Maćkowski, Energy Transfer from Photosystem I to Thermally Reduced Graphene Oxide. **Materials**, 2018, 11 (9), 1–11. IF = 2,467

5.D WYNAZKI I TECHNOLOGIE PRODUKCJI DO ZASTOSOWANIA W PRZEMYSŁE, KTÓRE UZYSKAŁY OCHRONĘ ORAZ BYŁY PREZENTOWANE NA MIĘDZYNARODOWYCH I KRAJOWYCH WYSTAWACH WYNAZKÓW

- P1.** T. M. Swager, W. R. Collins, **W. Lewandowski**, E. Schmois, S. Sydlik, J. Walish, J. B. Goods. Compositions comprising functionalized carbon-based nanostructures and related methods. Numer patent międzynarodowego: US9770709B2  
Data złożenia: 03.11.2010  
Data uzyskania ochrony: 26.09.2017
- P2.** Z. Jańczuk, **W. Lewandowski**, A. Promiński, M. Wójcik. Sposób recyklingu metali szlachetnych z materiałów odpadowych oraz zastosowanie nanocząstek metali szlachetnych uzyskanych tym sposobem. Numer polskiej aplikacji patentowej: PL413456A1  
Data złożenia: 07.08.2015  
Numer międzynarodowej aplikacji patentowej: PCT/IB2016/054420, WO2017025834A1  
Data złożenia: 25.07.2016  
Data wystawienia: (1) 12.2017, Seoul International Invention Fair, Korea Południowa, nagrodzony srebrnym medal, nagroda specjalna przyznana przez King Abdulaziz University; (2) 10.2017, Materials Science & Technology, Pittsburgh, USA (3) 04.2018, 46th International Exhibition of Inventions, Genewa, Szwajcaria, nagrodzony złotym medalem.
- P3.** **W. Lewandowski**, M. Wójcik, A. Jędrych. Sposób wytwarzania biokompatybilnych nanocząstek metali z grupy platynowców, nanocząstki otrzymane tym sposobem oraz ich zastosowanie. Numer aplikacji patentowej: P.428014  
Data złożenia: 04.12.2018  
Data wystawienia: (1) 12.2018, 5th Kaohsiung International Invention and Design EXPO (KIDE), Kaohsiung, Tajwan, nagrodzony złotym medalem, (2) 02.2019, Bangkok International Intellectual Property, Invention, Innovation and Technology Exposition (IPITEx), Bangkok, Tajlandia, nagrodzony złotym medalem.

*Lewandowski*